

**Synthese und Reaktionen
neuer Organo-eisenverbindungen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker
ALBERT JOHANNES FRINGS
aus Rahms

1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546619_0004

**Synthese und Reaktionen
neuer Organo-eisenverbindungen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker
ALBERT JOHANNES FRINGS
aus Rahms

1988

Referent: Prof. Dr. K. Jonas

Korreferent: Prof. Dr. W. Roth

Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.1988

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Leitung von Herrn
Prof. Dr. K. Jonas
am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr.

Dem Direktor des Instituts,
Herrn Prof. Dr. G. Wilke,
danke ich für die freundliche Aufnahme am Institut und die großzügige
Unterstützung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. K. Jonas,
meinem verehrten Doktorvater, danke ich für die Überlassung des Themas, die
Einführung in das Arbeitsgebiet sowie für zahlreiche fördernde Diskussionen.

Den folgenden Herren und ihren Mitarbeitern danke ich für die von ihnen durchgeführten Messungen, Auswertungen und Interpretationshilfen:

Priv.-Doz. Dr. R. Benn und Dr. R. Mynott (NMR-Spektroskopie), Prof. C. Krüger (Kristallstrukturanalyse), Dr. D. Henneberg (Massenspektroskopie), Priv.-Doz. Dr. G. Schomburg (Gaschromatographie), Dr. K. Seevogel (Infrarotspektroskopie) und Herrn E. Jansen (Cyclische Voltammetrie).

Den Mitarbeitern unserer Arbeitsgruppe, namentlich Frau M. Hannappel, Herrn U. Nienhaus und Frau A. Nolte, danke ich herzlich für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Experimente.

Die vorliegende Textform wurde mit Hilfe des Programms *ADJUST* (Autor Prof. Dr. E. Ziegler und H. D. Schmitz, Mülheim) erstellt.

Der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Herrn Prof. Dr. W. Roth danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Allen Institutsangehörigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danke ich herzlich.

*Wer Wissen mehrt, der mehrt Kummer,
wo Weißheit ist, da ist viel Verdruß.*

Prediger 1.18

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
Allgemeiner Teil	7
1. Darstellung und Reaktionen von koordinativ ungesättigten Olefineisen(0)- und Naphthalineisen(0)-Komplexen	7
1.1 Synthese von Bisphosphanbis(η^2 -ethen)eisen(0)-Komplexen	7
1.1.1 Darstellung von Bisphosphaneisen(II)chlorid-Komplexen	7
1.1.2 Reduktion von Bisphosphaneisen(II)chlorid-Komplexen mit Magnesium* in Gegenwart von Ethen	9
1.2 Reaktionen von Bis(diisopropylphosphinopropan)bis(η^2 -ethen)eisen(0) (20) mit Olefinen	13
1.3 Reaktionen von Bisphosphanolefineisen(0)-Komplexen mit CO	17
1.4 Reduktion des Bis(diisopropylphosphinoethan)eisen(II)chlorids (11) mit Magnesium* in Gegenwart von Naphthalin	18
2. Synthese und Reaktionen neuer Bisphosphanhydrido-eisen(II)-Komplexe mit η^5 -gebundenen Sechsringliganden	20
2.1 Synthese von Bisphosphan(η^5 -cyclohexadienyl)hydrido-eisen(II)-Komplexen durch Reduktion von Bisphosphaneisen(II)chloriden mit Magnesium* in Gegenwart von Cyclohexa-1,3-dien	20
2.2 Synthese von Bisphosphan(<i>endo</i> - η^5 -ethylcyclohexadienyl)hydrido-eisen(II)-Komplexen durch Umsetzung von Bisphosphanbis(η^2 -ethen)eisen(0)-Komplexen mit Cyclohexa-1,3-dien	23
2.3 Bisphosphan(η^5 -cyclohexadienyl)hydrido-eisen(II)-katalysierte Reaktionen zwischen Ethen und Cyclohexa-1,3-dien	32



2.4	Reaktionen von Bisphosphan(η^5 -cyclohexadienyl)hydrido-eisen(II)-Komplexen und Bisphosphan(<i>endo</i> - η^5 -ethylcyclohexadienyl)-hydrido-eisen(II)-Komplexen mit CO	36
3.	Synthesen von Bisphosphanhydrido-eisen(II)- und Bisphosphanethyl-eisen(II)-Komplexen mit Fünfringliganden	38
3.1	Synthese von Bisphosphan(η^5 -cyclopentadienyl)hydrido-eisen(II)-Komplexen durch Reduktion von Bisphosphaneisen(II)chloriden mit Magnesium* in Gegenwart von CpH oder Cyclopentadienderivaten	38
3.2	Synthese von Bisphosphan(η^5 -cyclopentadienyl)ethyleisen(II)-Komplexen durch Reaktion der Bisphosphanbis(η^2 -ethen)eisen(0)-Komplexe 20 und 21 mit CpH oder Cyclopentadienderivaten	41
4.	Organo-eisen(I)- und Organo-eisen(II)-Komplexe ausgehend von Lithium- (η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -cycloocta-1,5-dien)eisen(0)	42
4.1	Darstellung von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -cycloocta-1,5-dien)eisen(I) (71)	42
4.2	Überführung von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -1,5-cyclooctadien)eisen(I) (71) mit I ₂ zu Cyclopentadienyleisen(II)iodid(thf) _X (70)	44
4.3	Synthesen von Ferrocenderivaten mit verschiedenen Fünfringliganden aus Cyclopentadienyleisen(II)iodid(thf) _X (70) und Lithiumcyclopentadienyl-derivaten	47
5.	Chemische und elektrochemische Reduktion von Bis(η^5 -indenyl)eisen(II) (110) und Bis(η^5 -2-methylindenyl)eisen(II) (111) zu den entsprechenden Dianionen	50
6.	Teilabbau von Ferrocen mit Lithiumnaphthalinid	57
6.1	Darstellung von Lithium(η^4 -naphthalin)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(0) (80) durch Teilabbau von Ferrocen mit Lithiumnaphthalinid	57
6.2	Reaktionen von Lithium(η^4 -naphthalin)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(0) (80)	67

6.2.1	Darstellung von (μ , η^6 , η^6 -Naphthalin)bis[(η^5 -cyclopentadienyl)-eisen(II)] (100)	67
6.2.2	Darstellung von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^5 -benzocyclohexadienyl)eisen(II) (90) und (η^5 -cyclopentadienyl)(<i>endo</i> - η^5 -deutero benzocyclohexadienyl)-eisen(II) (91) aus (thf) ₂ Li(η^5 -C ₅ H ₅)(η^4 -C ₁₀ H ₈)Fe(0) (80) und MeOH(D)	76
6.2.3	Die neuen Eisen(II)-Komplexe (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^5 -benzocyclohexadienyl)eisen(II) (90) und (η^5 -Cyclopentadienyl)(<i>endo</i> - η^5 -deutero benzocyclohexadienyl)-eisen(II) (91) als Quellen für CpFeH- bzw. CpFeD-Einheiten	79
	Zusammenfassung	90
	Experimenteller Teil	103
7.0.1	Lösungsmittel und Ausgangsstoffe	103
7.0.2	Elementaranalysen	104
7.0.3	Spektroskopische Messungen	104
7.0.4	Kristallstrukturanalysen	105
7.0.5	Sonstige physikalische Messungen	105
7.1	Darstellung von Pr ⁱ ₂ P(CH ₂)PPr ⁱ ₂ (DPr ⁱ PM) (1)	106
7.2	Synthesen von Bisphosphaneisen(II)chlorid-Komplexen	108
7.3	Synthesen von Bisphosphanolefineisen(0)-Komplexen	113
7.4	Synthesen von Bis(diisopropylphosphino)propanetricarbonyleisen(0) (40) und Bisphosphanolefinmonocarbonyleisen(0)-Komplexen	116
7.5	Darstellung von DPr ⁱ PE(η^4 -C ₁₀ H ₈)Fe(0) (26)	123
7.6	Synthesen von Bisphosphan(η^5 -cyclohexadienyl)- und Bisphosphan(<i>endo</i> - η^5 -ethylcyclohexadienyl)hydrido-eisen(II)-Komplexen	124
7.7	Eisen katalysierte Reaktionen von CHD mit Ethen und Synthese von Cp(η^4 -C ₁₀ H ₁₆)Co(I) (9)	138

7.8	Synthesen von Bisphosphan(η^4 -cyclohexadien)monocarbonyleisen(0)- und Bisphosphan(η^4 -endo-ethylcyclohexadien)monocarbonyleisen(0)- Komplexen	
	Synthese von Bis(diisopropylphosphino)ethantricarbonyleisen(0) (47)	144
7.9	Synthesen von Bisphosphan(η^5 -cyclopentadienyl)hydrido- und Bisphosphan(η^5 -cyclopentadienyl)ethyleisen(II)-Komplexen	156
7.10	Synthesen von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -cycloocta-1,5-dien)eisen(I) (71) und Organoeisen(II)-Sandwichkomplexen	175
7.11	Reduktionsreaktionen von (η^5 -C ₉ H ₇) ₂ Fe(II) (110) und (η^5 -(2Me)-C ₉ H ₆) ₂ Fe(II) (111) mit Alkalimetallen Elektrochemische Reduktion von (110) und (111)	183
7.12	Synthesen und Reaktionen von (thf) ₂ Li(η^5 -C ₅ H ₅)(η^4 -C ₁₀ H ₈)Fe(O) (80), (η^5 -C ₅ H ₅)(η^5 -C ₁₀ H ₉)Fe(II) (90) und (η^5 -C ₅ H ₅)(η^5 -C ₆ H ₇)Fe(II) (94) Synthese von (μ , η^6 , η^6 -C ₁₀ H ₈)((η^5 -C ₅ H ₅)Fe) ₂ (100) Umsetzung von (η^5 -C ₅ H ₅)(η^4 -C ₈ H ₁₀)Fe(II) (71) mit Cyclohexa-1,3-dien zu (η^5 -C ₅ H ₅)(η^5 -C ₆ H ₇)Fe(II) (94)	188 191 207
	Literaturverzeichnis	209

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

acac	Acetylacetonat
ber.	berechnet
Bu	n-Butyl
Bu ^t	tert.-Butyl
CHD	Cyclohexa-1,3-dien
COD	Cycloocta-1,5-dien
COT	Cyclooctatetraen
Cp	Cyclopentadienyl
CpH	Cyclopenta-1,5-dien
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
d	Tag; Dublett (NMR)
DMB	Dimethylbuta-1,3-dien
DME	1,2-Dimethoxyethan
DCPE	1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan
DCPP	1,3-Bis(dicyclohexylphosphino)propan
DEPE	1,2-Bis(diethylphosphino)ethan
DMPE	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan
DPr ⁱ PE	1,2-Bis(diisopropylphosphino)ethan
DPr ⁱ PM	1,1-Bis(diisopropylphosphino)methan
DPr ⁱ PP	1,3-Bis(diisopropylphosphino)propan
d. Th.	der Theorie
δ	chemische Verschiebung
EA	Elementaranalyse
Et	Ethyl
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden

Gl.	Gleichung
GT	Gerätetemperatur
h	Stunde
HV	Hochvakuum (10^{-3} bis 10^{-4} Torr)
Hz	Hertz
Ind	Indenyl
IR	Infrarotspektroskopie
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
M ⁺	Molekülpeak
Me	Methyl
MG	Molekulargewicht
MS	Massenspektroskopie
Multipl.	Multiplizität
NMR	Kernresonanzspektroskopie
ÖV	Ölpumpenvakuum (10^{-1} bis 10^{-2} Torr)
ppm	parts per million
Pr ⁱ	iso-Propyl
Pr ⁿ	n-Propyl
R	Organyl
Σ	Summe
s	Singulett
S.	Seite
t	Triplett
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
TON	turnover number (Umsatzzahl)

Einleitung

Sterisch anspruchsvolle Phosphane mit am Phosphor gebundenen Bu^t -, Pr^i - oder Cyclohexylgruppen ermöglichen Synthesen und Reaktionen in der metallorganischen Chemie, die mit *kleinen* Phosphanen wie PMe_3 oder PEt_3 nicht gelingen^{1,2)}. Diese Besonderheiten sollen zunächst allgemein herausgestellt werden, bevor einige konkrete Beispiele größtenteils aus unserem Arbeitskreis diskutiert werden.

1) Phosphane mit voluminösen Organylresten am Phosphor gestatten häufig die Synthese koordinativ ungesättigter Komplexe, weil große, d. h. das zentrale Metallatom abschirmende organischen Gruppen es nicht zulassen, daß sämtliche Koordinationsstellen am Metall durch Liganden besetzt werden.

2) Oft kann ein Metallatom neben räumlich ausladenden Phosphanen zusätzlich noch kleine Liganden, wie z. B. ein Wasserstoffatom binden.

3) Eine weitere Besonderheit besteht darin, daß die intramolekulare oxidative Addition einer C-H-Gruppe eines am Phosphor gebundenen organischen Restes (z. B. Me, Ph) an das von demselben Phosphoratom koordinierte Metall leichter erfolgen kann, wenn die anderen zwei Reste Bu^t -Gruppen sind, weil diese Reste den entstehenden kleinen Ring stabilisieren. In der organischen Chemie ist die Stabilisierung kleiner Ringe durch Alkylsubstituenten unter der Bezeichnung THORPE-INGOLD-Effekt³⁾ oder *geminaler* Dimethylgruppen-Effekt⁴⁾ bekannt.

4) Andererseits können sperrige Organylgruppen am Phosphor auch Chelatringe mit Ringgliedern >8 stabilisieren. Ohne diese großen Substituenten entstehen in der Regel polymere Molekülstrukturen mit über Bisphosphane verknüpften Metallatomen.

Im folgenden soll ein kurzer Überblick über einige bekannte Hydrido-, Allyl-, Ethen- und Distickstoff-Komplexe von Cobalt und Nickel gegeben werden. Ein beachtlicher Teil dieser Verbindungen enthält koordinativ ungesättigte Cobalt- und Nickelatome. Von diesen Komplexen wiederum verdanken viele ihre Existenz der Verwendung

sterisch anspruchsvoller Phosphane.

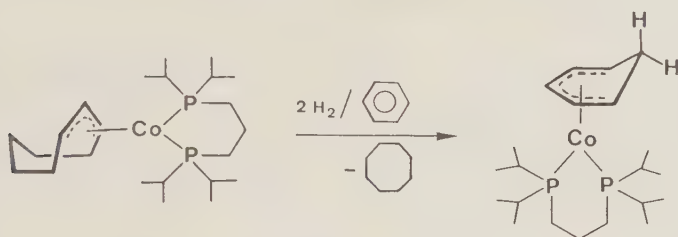
1957 erhielten M. L. H. GREEN et al. den ersten Hinweis auf die Existenz eines carbonylfreien Hydrido-Komplexes eines Metalls der ersten Übergangsreihe. Diese Autoren berichteten, daß die Umsetzung von Nickel(II)-Chlorid in THF in Gegenwart von PPr^n_3 mit NaBH_4 zu einem Nickel-Komplex führt, dessen ^1H -NMR-Spektrum ein Signal bei sehr hohem Feld aufweist. Dieses Signal wurde einem an Nickel gebundenen Wasserstoffatom zugeordnet⁵⁾.

Zehn Jahre später berichteten gleichzeitig M. L. H. GREEN et al. sowie K. JONAS und G. WILKE über auf verschiedenen Wegen dargestellte Bisphosphanhydridonickel(II)-Halogenide^{6,16b)}, zu deren Synthese sterisch anspruchsvolle Phosphane eingesetzt wurden. Man konnte kristalline Komplexe isolieren, deren Struktur durch Röntgenstrukturanalyse am Beispiel des quadratisch planaren $(\text{Pr}^i_3\text{P})_2\text{NiClH}^{7)}$ aufgeklärt wurde.

Halogenfreie Hydridonickel-Komplexe wurden erstmals von K. JONAS und G. WILKE synthetisiert. So liefert beispielsweise die Umsetzung von $(\text{PCy}_3)_2\text{HNi(II)Br}$ mit AlMe_3 neben AlMe_2Br den lichtempfindlichen Hydridomethyl-Komplex $(\text{PCy}_3)_2\text{Ni(II)MeH}^{6c)}$. Von der gleichen Arbeitsgruppe stammen auch die ersten zweikernigen Nickel-Komplexe mit verbrückenden Wasserstoffatomen. Diese thermisch äußerst stabilen Verbindungen enthalten als Coliganden chelatisierende Bisphosphane mit voluminösen Cyclohexylgruppen (DCPE oder DCP $\text{P}^{6c,16b)}$. Vom diamagnetischen $[\text{DCPPNi(I)H}]_2$ liegt eine Kristallstrukturanalyse vor⁸⁾.

Wiederum zehn Jahre später wurden von K. JONAS et al. erstmals koordinativ ungesättigte Phosphan-Allyl-Cobalt-Verbindungen dargestellt. Entscheidend ist, daß man auch zur Synthese dieser Cobalt-Komplexe auf das Prinzip der abschirmenden Wirkung sterisch anspruchsvoller Substituenten am Phosphor zurückgriff⁹⁾. Darüber hinaus zeigte es sich, daß diese Cobalt-Komplexe als Katalysatorvorstufen für die Hydrierung von

Aromaten eingesetzt werden können. Besonders hervorzuheben ist, daß durch diese Untersuchungen auch erstmals der Nachweis für die Addition einer Hydrido-Metall-Einheit an ein Aren (Benzol, Toluol, Xylol) erbracht wurde (Schema 1)⁹⁾.

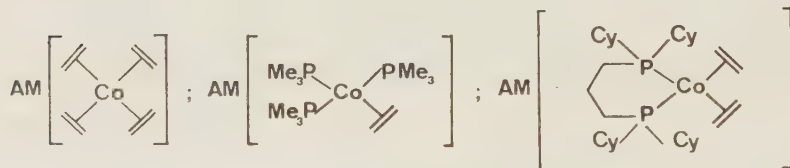
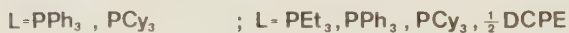
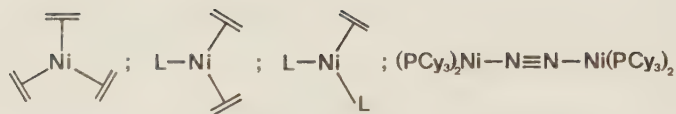


Schema 1: Darstellung von hydrocobaltierten Arenen

Bei Abwesenheit von Aromaten führt die Hydrogenolyse dieser Cobalt(I)-Verbindungen zu mehrkernige Hydridocobalt-Komplexen, die isoelektronisch mit den bereits erwähnten dimeren Bisphosphanhydrido-Nickel-Komplexen sind⁹⁾.

Der Einfluß sterisch anspruchsvoller Phosphane kann auch anhand der Ethen-Komplexe des Cobalts sowie des Distickstoff-Nickel(0)-Komplexes $[(PCy_3)_2Ni(0)]_2N_2$ ^{10,16b)} demonstriert werden (Schema 2). Letzterer verdankt seine Stabilität ganz wesentlich der hermetischen Abschirmung der Ni-N-Ni-Einheit durch vier der insgesamt zwölf vorhandenen voluminösen Cyclohexylgruppen^{10b)}.

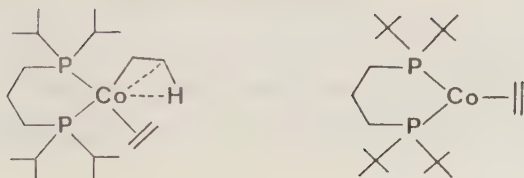
Hervorzuheben ist, daß es sich bei der überwiegenden Mehrzahl der Ethen-Komplexe des Nickels einschließlich der homoleptischen Stammverbindung Tris(ethen)nickel(0)¹¹⁾ um koordinativ ungesättigte 16e-Verbindungen handelt^{6c,d,12)}. Bisher bekannte Ausnahmen sind die 18e-Ethen-Komplexe: $(DMPE)PPh_3(C_2H_4)Ni(0)$ ¹³⁾, $TMEDA(H_2C=O)(C_2H_4)Ni(0)$ ¹⁴⁾ und $(2,6-Pr^i_2-C_6H_3N=CHCH=NC_6H_3-Pr^i_2)(C_2H_4)_2Ni(0)$ ¹⁵⁾.



Schema 2: Ethen-Komplexe des Nickels und Cobalts und $[(\text{PCy}_3)_2\text{Ni}]_2\text{N}_2$

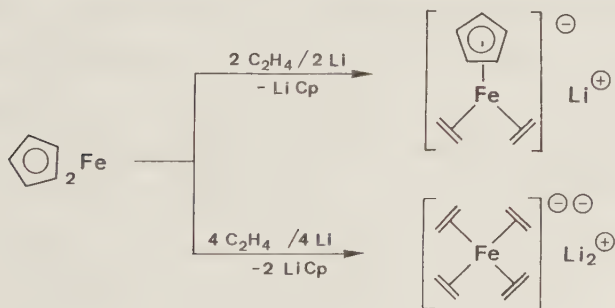
Im Unterschied zu den Ethen-Nickel(0)-Komplexen handelt es sich bei allen Ethenhaltigen Cobaltaten einschließlich deren Stammverbindung, nämlich des homoleptischen Komplexes $\text{K}[(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_4\text{Co}(\text{-I})]^{16\text{b-e}}$, um elektronisch gesättigte 18e-Verbindungen. Während aber drei $(\text{AM}[(\text{PMe}_3)_3(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Co}(\text{-I})]^{17})$, $\text{AM} = \text{K}$ oder Li) oder sogar vier $(\text{AM}[(\text{PMe}_3)_4\text{Co}(\text{-I})]^{18})$ Ethenliganden durch PMe_3 ersetzt werden können, gelingt mit Bisphosphanen, die Isopropyl- oder Cyclohexylgruppen am Phosphoratom tragen, nur die Verdrängung von zwei Moläquivalenten Ethen. Beispiele dafür sind $\text{K}[\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Co}(\text{-I})]^{9\text{d}}$ und $\text{K}[\text{DCPE}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)_2\text{Co}(\text{-I})]^{9\text{a,c,16c}}$.

Darüber hinaus wird durch die Verwendung sterisch anspruchsvoller Phosphane auch die Synthese koordinativ ungesättigter Ethen-Cobalt-Komplexe möglich. Eindrucksvoll zeigt sich dies in der 18e-Cobalt(I)-Verbindung $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\sigma\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}\mu\text{-H})\text{Co}(\text{I})^{9\text{d}}$ mit agostischem Wasserstoff auf der einen Seite und der paramagnetischen 15e-Cobalt(0)-Verbindung $\text{DBu}^t\text{PP}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Co}(0)^{9\text{d}}$ auf der anderen Seite. Im ersten Fall sind Isopropylgruppen an die P-Atome des Bisphosphans gebunden, im zweiten Fall befinden sich am Phosphor des Chelatliganden die noch sperrigeren Tertiärbutylgruppen (Schema 3).



Schema 3: $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\sigma\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}\mu\text{-H})\text{Co(I)}$ und $\text{DBu}^t\text{PP}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Co(0)}$

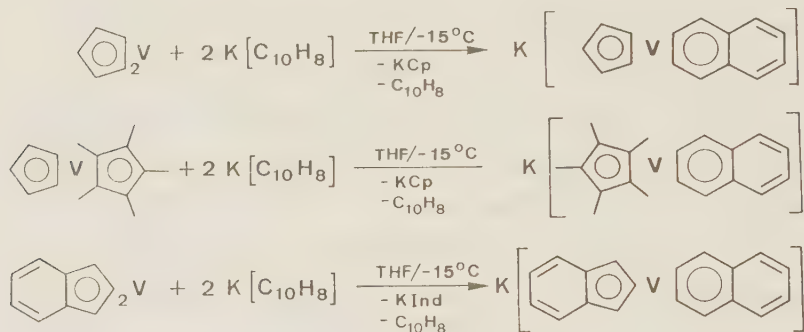
Der von K. JONAS gefundene reduktive Teil- und Totalabbau von Metallocenen mit Metallen der ersten Übergangsreihe ist mittlerweile zu einer leistungsfähigen Synthesemethode entwickelt worden. So sind z. B. reaktive Olefin-Komplexe (Olefin = C_2H_4 , COD, C_4H_6) des Eisens auf einfache Weise durch den von L. SCHIEFERSTEIN untersuchten reduktiven Abbau des Ferrocens mit Lithium in Gegenwart von Olefinen zugänglich geworden^{16b,d,e,19}. Die zwei wesentlichen Resultate dieser Arbeiten, nämlich die Möglichkeit, entweder einen oder auch beide Cp-Liganden vom Eisen abzulösen, sind in Schema 4 am Beispiel der Darstellung von Ethen-Eisen-Komplexen vorgestellt.



Schema 4: Reduktiver Abbau des Ferrocens

Eine neuere Variante der reduktiven Cp-Ablösung ist der von W. RÜSSELER untersuchte Teilabbau von Vanadocen, Pentamethylvanadocen oder Ind_2V mit Kaliumnaphthalinid (Schema 5)²⁰. Produkte sind die K-V-Verbindungen $\text{K}[\text{Cp}(\text{C}_{10}\text{H}_8)\text{V}(0)]$,

$K[Cp^*(C_{10}H_8)V(0)]$ bzw. $K[Ind(C_{10}H_8)V(0)]$, die durch Reaktion mit 1,2-Dichlorethan in die Vanadium(I)-Verbindungen $Cp(C_{10}H_8)V(I)$, $Cp^*(C_{10}H_8)V(I)$ bzw. $Ind(C_{10}H_8)V(I)$ überführt werden können. Diese Vanadium(I)-Komplexe eignen sich wiederum für die Synthese einer Vielzahl neuer Organovanadiumverbindungen.



Schema 5: Reduktiver Teilabbau von Cp_2V , $CpCp^*V$ und Ind_2V mit $K(C_{10}H_8)$

Zielsetzung der Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit war es, die besonderen Eigenschaften sterisch anspruchsvoller Bisphosphane für die Synthese neuer Organometallverbindungen des Eisens zu nutzen. Insbesondere sollte versucht werden, neue Eisen-Komplexe mit leicht verdrängbaren Ethen-Liganden herzustellen.

Ferner galt es, an die bisher von K. JONAS und L. SCHIEFERSTEIN erhaltenen Ergebnisse, die auf der Basis der reduktiven Cp-Ablösung mit Ferrocen als Ausgangsstoff erzielt wurden, anzuknüpfen und damit die Untersuchungen über Struktur und Reaktionen des bislang wenig charakterisierten "CpFeI" fortzusetzen.

Auch sollte das Reaktionsverhalten des Bis(η^5 -indenyl)eisen(II) gegenüber Alkalimetall studiert werden. Die Frage war, ob die Synthesemethode des reduktiven Abbaus von Metallocenen auf dieses Ferrocenanaloge übertragbar ist.

Schließlich sollte untersucht werden, ob der reduktive Abbau des Ferrocens auch mit Lithium- oder Kaliumnaphthalinid möglich ist.

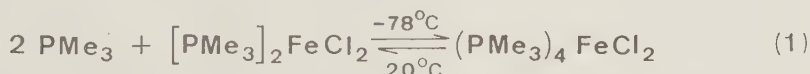
Allgemeiner Teil

1. Darstellung und Reaktionen von koordinativ ungesättigten Olefineisen(0)- und Naphthalineisen(0)-Komplexen

1.1 Synthese von Bisphosphanbis(η^2 -ethen)eisen(0)-Komplexen

1.1.1 Darstellung von Bisphosphaneisen(II)chlorid-Komplexen

Die Umsetzung von Monophosphanen mit $\text{Fe(II)Cl}_2(\text{thf})_{1,5}$ ²¹⁾ oder $\text{Fe(II)Cl}_2(\text{thf})_2$ ²²⁾ führt unter Verdrängung des komplexgebundenen Tetrahydrofurans zu kristallinen Komplexen der allgemeinen Formel $\text{L}_2\text{Fe(II)Cl}_2$ ^{23,25)} ($\text{L} = \text{PMe}_3$ oder PEt_3) und $\text{L}_4\text{Fe(II)Cl}_2$ ²⁴⁾ ($\text{L} = \text{PPhH}_2$ oder PEt_2H). Wenn auch mit tertiären Phosphanen keine Komplexe des Typs $\text{L}_4\text{Fe(II)Cl}_2$ in fester Form isoliert werden können, so beobachtet man in Lösung ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen der 14e-Spezies $(\text{PMe}_3)_2\text{Fe(II)Cl}_2$ und der 18e-Spezies $(\text{PMe}_3)_4\text{Fe(II)Cl}_2$ (Gl. (1))²⁵⁾. Eine Lösung von $(\text{PMe}_3)_2\text{Fe(II)I}_2$ in THF in Gegenwart von PMe_3 in großem Überschuß ist bei -95°C diamagnetisch²⁵⁾.

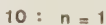
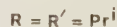
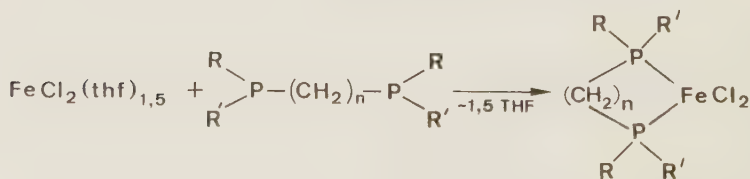
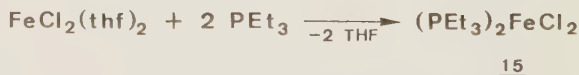


Aus tertiären Bisphosphanen und Eisen(II)chlorid lassen sich sowohl Komplexe der Zusammensetzung $\text{L}_2\text{Fe(II)Cl}_2$ als auch $\text{L}_4\text{Fe(II)Cl}_2$ darstellen. Bei Verwendung von Bisphosphanen, die am Phosphor jeweils zwei Methyl- oder Ethylgruppen tragen (DMPE und DEPE) entstehen die Verbindungen $(\text{DMPE})_2\text{Fe(II)Cl}_2$ ²⁶⁾ bzw. $(\text{DEPE})_2\text{Fe(II)Cl}_2$ ²⁶⁾, d. h. man bekommt Komplexe mit einem Eisen-Phosphor Verhältnis von 1:4. Offensichtlich reicht die abschirmende Wirkung der Methyl- oder der Ethylgruppen nicht aus, um die Besetzung der restlichen Koordinationsstellen des Ei-

sens mit einem zweiten Liganden zu verhindern. Die sterisch sehr anspruchsvollen Isopropyl-^{27a)} oder Tertiärbutylgruppen^{27b)} an den Phosphoratomen eines chelatisierenden Liganden dagegen erlauben nicht den Eintritt eines zweiten Bisphosphans in einen Komplex des Typs $L_2Fe(II)Cl_2$, so daß zwei Koordinationsstellen am Eisen vakant bleiben.

Bisphosphane, in denen am Phosphor je zwei Phenyl-²⁸⁾ oder Cyclohexylgruppen^{27b)} gebunden sind, reagieren mit Eisen(II)chlorid ebenfalls zu Komplexen des Typs $L_2Fe(II)Cl_2$. Diese Eisen(II)-Komplexe sind allerdings wegen ihrer geringen Löslichkeit in THF als Ausgangsverbindungen weniger geeignet.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die in Schema 6 aufgeführten Bisphosphaneisen(II)chlorid-Komplexe der allgemeinen Form L_2FeCl_2 ($L = PET_3$, 1/2 Bisphosphan) bis auf eine Ausnahme, nämlich das $DPr^iPEFe(II)Cl_2$ ^{27a)} (11), erstmals synthetisiert. Für das $DPr^iPEFe(II)Cl_2$ (11) wurde einer pseudotetraedrischen Anordnung der Liganden um das Eisenatom, durch Kristallstrukturanalyse bewiesen^{27a)}. Es handelt sich bei dieser Verbindung um einen high-spin Komplex, dessen magnetische Suszeptibilität $\sim 4.9 \mu_B$ dem Spin-only Wert von vier ungepaarten Elektronen entspricht^{27a)}.



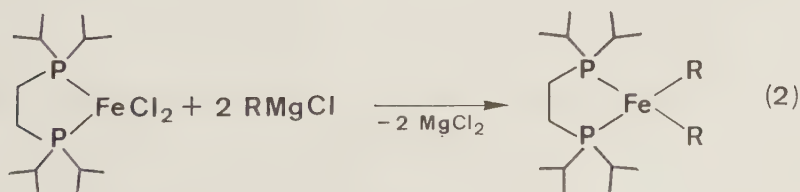
Schema 6: Synthese neuer Bisphosphaneisen(II)chlorid-Komplexe

1.1.2 Reduktion von Bisphosphaneisen(II)chlorid-Komplexen mit Magnesium* in Gegenwart von Ethen

Die bislang in der Literatur beschriebenen Eisen-Olefin-Komplexe mit Eisen in der Oxidationsstufe (0) lassen sich von der allgemeinen Formel $L_n(Alken)_mFe(0)$ mit $n = 1$ und $m = 4$, $n = 2$ und $m = 3$, $n = 3$ und $m = 2$, sowie $n = 4$ und $m = 1$ ableiten, wobei L ein CO, ein Phosphit oder ein Phosphan sein kann²⁹⁾. Gemeinsam ist all diesen Verbindungen, daß sie koordinativ gesättigte und diamagnetische 18e-Komplexe sind.

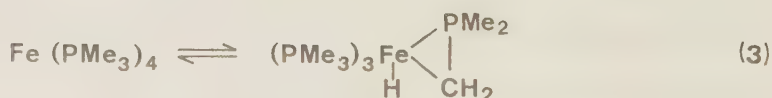
Bisher wurden nur zwei Komplexe publiziert, die sich nicht von der oben angeführten allgemeinen Formel ableiten lassen. Zum einen ist dies das von P. L. TIMMS et al. durch Metallverdampfung dargestellte $(COD)_2Fe(0)$ ³⁰⁾. Bei der zweiten Verbindung handelt es sich um das $(PEt_3)_2(\eta^2-C_2H_4)_2Fe(0)$ (22), welches von H. HOBERG et al. gleichzeitig mit der Entstehung dieser Arbeit veröffentlicht wurde³¹⁾.

Die Zusammensetzung der aus Eisen(II)chlorid und den chelatisierenden Bisphosphanen DPr^iPM (1), DPr^iPE^{9d} , DPr^iPP^{9d} , DBu^tPE^{9d} oder DBu^tPP^{9d} entstehenden Produkten 10, 11, 12, 13 und 14 ließ erwarten, daß mit diesen Komplexen ideale Ausgangsverbindungen für die Darstellung von koordinativ ungesättigten Bisphosphanorgano-eisen-Komplexen zur Verfügung standen. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß die Synthese von 14-Elektronen-Dialkyl-Eisen(II)-Komplexen gelingt, wenn man als Ligand DPr^iPE einsetzt (Gl. (2)).



Bei den Verbindungen der Zusammensetzung $\text{DPr}^i\text{PEFe(II)R}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$, CH_2CMe_3 , CH_2Ph und $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$) handelt es sich um paramagnetische Komplexe mit vier ungepaarten Elektronen, die nur aufgrund der abschirmenden Wirkung der Isopropylgruppen stabil sind³²⁾. Sämtliche Verbindungen zersetzen sich erst oberhalb einer Temperatur von 100°C ³²⁾.

Eisen(0)-Verbindungen mit Phosphanliganden sind durch Reduktion von Bisphosphaneisen(II)chlorid-Komplexen mit Magnesium in Gegenwart von Phosphan im Überschuß zugänglich. H. KARSCH et al. stellten auf diese Weise z. B. den Komplex $(\text{PMe}_3)_4\text{Fe(0)}$ ³³⁾ dar, der im Gleichgewicht mit der durch intramolekulare oxidative Addition entstandenen 18e-Spezies $(\text{PMe}_3)_3(\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{-C,P})\text{HFe(II)}$ steht (Gl. (3))³⁴⁾.

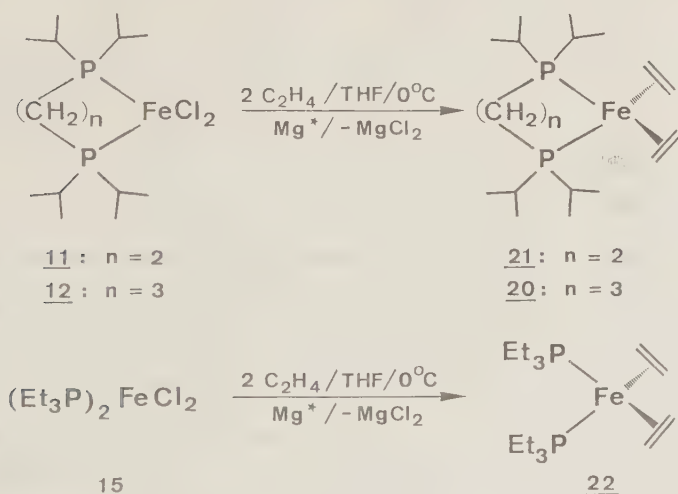


In analoger Weise ist $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe(0)}$ (**20**) aus $\text{DPr}^i\text{PPFeCl}_2$ (**12**) in 80 %iger Ausbeute erhältlich, wenn man die Reduktion nicht in Gegenwart von Phosphanen, sondern unter Ethenatmosphäre durchführt. Experimentell geht man dabei so vor, daß **12** in THF vorgelegt, die Lösung bei 0°C mit Ethen gesättigt und im Ethengegenstrom Magnesium* zugefügt wird. Die anfänglich nahezu farblose Lösung von **12** in THF wird nach kurzer Zeit (1-2 h) tiefblau. Gleichzeitig beobachtet man eine kräftige Ethenaufnahme, die abbricht, wenn die Reduktion beendet ist (Schema 7).

Die Magnesiumspäne, die für die Reduktion der Bisphosphaneisen(II)chlorid-Komplexe eingesetzt wurden, waren zuvor aktiviert worden. Zur Aktivierung wurden bei Grignard-Reaktionen Magnesiumspäne in großem Überschuß eingesetzt. Das dabei nicht umgesetzte Magnesium wurde nach beendeter Reaktion von der überstehenden Grignard-Lösung trennend mit Äther gewaschen und im ÖV getrocknet. Damit das so

gewonnene hochreaktive Magnesium seine Reaktivität behielt, bewahrte man es unter Argon auf. Es wird im folgenden mit Magnesium* bezeichnet.

Die Reduktion von $\text{DPr}^i\text{PEFeCl}_2$ (11) in THF mit Magnesium* führt ebenfalls zu einer blauen Lösung (Schema 7). Da der entstehende Komplex $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe}(0)$ (21) aber nur in schlechter Ausbeute als verunreinigtes mikrokristallines Produkt anfiel, wurde 21 für chemische Umsetzungen mit organischen Reagenzien wie Cyclohexa-1,3-dien oder CpH (siehe Kapitel 2. und 3.) nicht isoliert, sondern in THF-Lösung eingesetzt.



Schema 7: Darstellung von $(\text{PEt}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe}(0)^{31)}$ (22), $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe}(0)$ (21) und $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe}(0)$ (20)

Die Kristallstruktur des tiefblauen und sich bei 20°C zersetzenden Komplexes 20 ist aus Abbildung 1 zu ersehen.

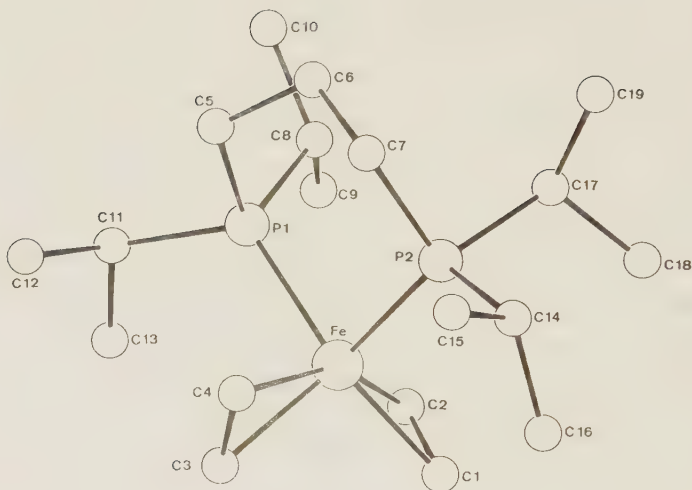


Abbildung 1: Struktur von $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe}(0)$ (**20**) im Kristall

Das Metallatom in Komplex **20** ist pseudo-tetraedrisch von zwei Ethenliganden und zwei Phosphoratomen umgeben. Die Struktur entspricht damit derjenigen von $(\text{PEt}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe}(0)^{31)}$ (**22**). Während **20** allerdings kristallographisch allgemein liegt, besitzt die Verbindung $(\text{PEt}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe}(0)$ (**22**) C_2 -Symmetrie³¹⁾. Der Chelatwinkel am Fe liegt in **20** bei $92.6(1)^\circ$. Im Falle des Bis(triethylphosphan)bis(η^2 -ethen)eisen(0)-Komplexes³¹⁾ (**22**) ist der Winkel 13.6° größer ($\text{P}(1)\text{-Fe-P}(2)$ $106.2(1)^\circ$). Der kleinere Winkel am Eisenatom in der neuen 16e-Verbindung **20** resultiert daher, daß in diesem Komplex die Phosphoratome durch drei Methylengruppen verknüpft sind. Die Fe-P-Abstände in **20** betragen: Fe-P(1) $2.322(1)$ Å und Fe-P(2) $2.299(1)$ Å. Im Vergleich zu den beiden identischen Eisen-Phosphor-Abständen in **22** sind die Fe-P-Bindungslängen in der neuen Verbindung **20** ~ 0.03 Å bzw. ~ 0.05 Å länger. Die Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen der Ethenliganden ($\text{C}(1)\text{-C}(2) = 1.402(6)$ Å und $\text{C}(3)\text{-C}(4) = 1.394(6)$ Å) sind etwa 0.06 Å länger als der Abstand der C-Atome im freien Ethen, der 1.337 Å beträgt³⁵⁾.

Im bereits gekannten 16e-Bisethen-Eisen(0)-Komplex **22** ist der C-C-Abstand der Ethenliganden mit jeweils 1.382(4) Å ~0.04 Å länger als der C-C-Abstand im freien Ethen. Die Fe-C-Abstände im neuen Komplex **20** betragen: (Fe-C(1) = 2.058(4) Å, Fe-C(2) = 2.081(4) Å, Fe-C(3) = 2.053(4) Å und Fe-C(4) = 2.105(4) Å). Damit fallen zwei der insgesamt vier Fe-C-Bindungslängen in **20** deutlich kürzer aus als in **22** (Fe-C-Abstände in **22**: Fe-C(1) = Fe-C(1*) = 2.083(2) Å und Fe-C(2) = Fe-C(2*) = 2.105(3) Å).

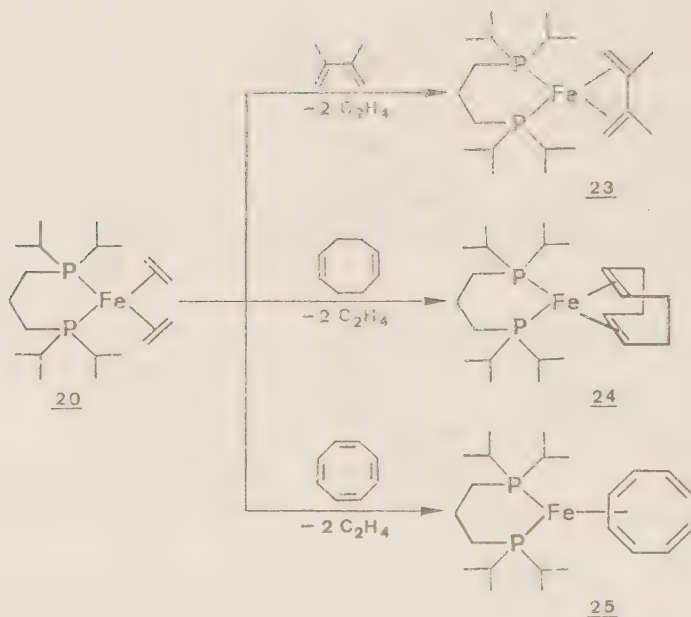
Aus der Röntgenstrukturanalyse geht hervor, daß **20** aus n-Hexan/Cyclohexan (98:2) mit einem 1/2 C₆H₁₂ pro Eisen auskristallisiert.

Verbindung **20** ist als tetraedrischer High-Spin-Komplex paramagnetisch.

1.2 Reaktionen von Bis(diisopropylphosphinopropan)bis(η²-ethen)eisen(0) (**20**) mit Olefinen

Ethen als Ligand in metallorganischen Komplexen zeichnet sich häufig durch seine leichte Verdrängbarkeit durch andere Komplexbildner aus. Ethenliganden enthaltende Übergangsmetallkomplexe sind daher oftmals geeignete Ausgangsstoffe für Synthesen. Dies gilt ganz besonders auch für den neuen Eisen(0)-Komplex DPrⁱPP(η²-C₂H₄)₂Fe(0) (**20**). Schema 8 gibt einen Überblick über die Reaktionen von DPrⁱPP(η²-C₂H₄)₂Fe(0) (**20**) mit Dienen.

Die Verdrängung des Ethens durch 2,3-Dimethylbuta-1,4-dien in n-Hexan liefert in hoher Ausbeute grünes DPrⁱPP(η⁴-C₆H₁₀)Fe(0) (**23**), das im Unterschied zu **20** bei 20°C stabil ist. Zur Charakterisierung von paramagnetischem **23** wurde die IR-Spektroskopie, die Elementaranalyse und die MS-Spektrometrie herangezogen. Mit CO liefert dieser Komplex DPrⁱPP(η⁴-C₆H₁₀)COFe(0) (**41**), einen diamagnetischen 18e-Komplex von gelber Farbe (s. Kapitell 1.3), der NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde (siehe Experimenteller Teil). Anders als mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien erhält man aus **20** und Buta-1,3-dien ein gelbes Öl, das nicht weiter untersucht wurde.



Schema 8: Reaktionen von $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe}(\text{O})$ (**20**) mit Dienen

Setzt man **20** mit COD um, entsteht der Komplex **24** in Form gelbgrüner Kristalle. Aus der Kristallstrukturanalyse von **24** (Abbildung 2) geht hervor, daß das ringförmige Dien als Cycloocta-1,5-dien koordiniert ist. Es handelt sich wie bei **20** um eine Verbindung mit pseudo-tetraedrischer Struktur. Pro asymmetrische Einheit der Elementarzelle liegen zwei Moleküle von **24** vor. Die jeweiligen Abstände und Winkel in diesen Molekülen weichen jedoch nur unwesentlich voneinander ab. Ausgewählte Abstände in Molekül 1: $\text{Fe}(1)\text{-P}(1) = 2,313(1) \text{ \AA}$, $\text{Fe}(1)\text{-P}(2) = 2,308(1) \text{ \AA}$, $\text{Fe}(1)\text{-C}(1) = 2,098(3) \text{ \AA}$, $\text{Fe}(1)\text{-C}(2) = 2,103(4) \text{ \AA}$, $\text{Fe}(1)\text{-C}(5) = 2,099(4) \text{ \AA}$, $\text{Fe}(1)\text{-C}(6) = 2,107(3) \text{ \AA}$, $\text{C}(1)\text{-C}(2) = 1,392(5) \text{ \AA}$, $\text{C}(5)\text{-C}(6) = 1,407(5) \text{ \AA}$. Ausgewählte Abstände in Molekül 2: $\text{Fe}(2)\text{-P}(3) = 2,305(1) \text{ \AA}$, $\text{Fe}(2)\text{-P}(4) = 2,307(1) \text{ \AA}$, $\text{Fe}(2)\text{-C}(3) = 2,094(3) \text{ \AA}$, $\text{Fe}(2)\text{-C}(4) = 2,096(4) \text{ \AA}$, $\text{Fe}(2)\text{-C}(7) = 2,093(4) \text{ \AA}$, $\text{Fe}(2)\text{-C}(8) = 2,107(4) \text{ \AA}$, $\text{C}(3)\text{-C}(4) = 1,401(5) \text{ \AA}$, $\text{C}(7)\text{-C}(8) = 1,401(5) \text{ \AA}$. 100 - 000000000 - Abstand

betragen: $P(1)-Fe(1) = 2.308(1) \text{ \AA}$, $P(2)-Fe(1) = 2.308(1) \text{ \AA}$, $Fe(1)-C(1) = 2.096(3) \text{ \AA}$, $Fe(1)-C(5) = 2.096(5) \text{ \AA}$, $Fe(1)-C(2) = 2.108(4) \text{ \AA}$, $Fe(1)-C(6) = 2.108(3) \text{ \AA}$, $C(1)-C(2) = 1.402(5) \text{ \AA}$, $C(5)-C(6) = 1.404(4) \text{ \AA}$.

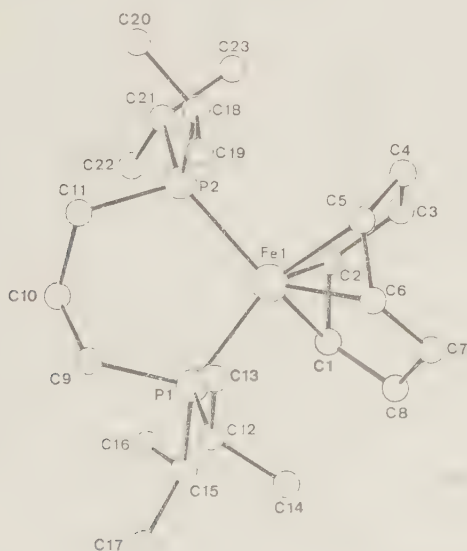


Abbildung 2: Struktur eines der Moleküle von $DP_2/PP(n^4-C_5H_{12})Fe(0)$ (24) im Kristall

Mit Cyclooctatetraen reagiert 20 zu $DP_2/PP(n^4-C_5H_{12})Fe(0)$ (25), einem in n-Hexan schwer löslichen rotvioletten Komplex. Aus der Röntgenstrukturanalyse dieses Komplexes (Abbildung 3) geht hervor, daß nur zwei Koordinationen der Achtringliganden am Metallatom koordiniert sind. Es handelt sich um auch selbsten einen paramagnetischen 16e-Komplex. Die bisher bekannten Cyclooctatetraen-Disubstituierten Komplexen sind bis zu diesem Zeitpunkt

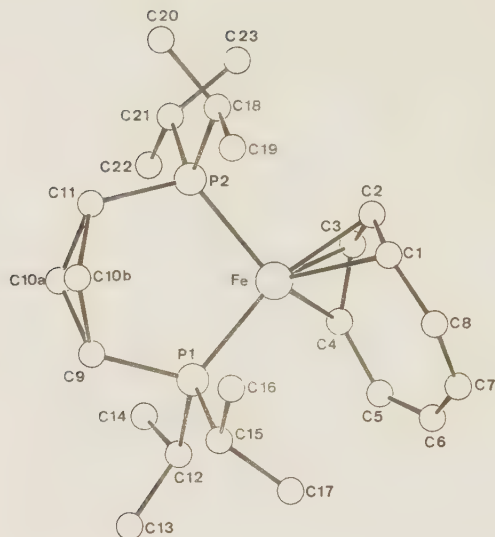


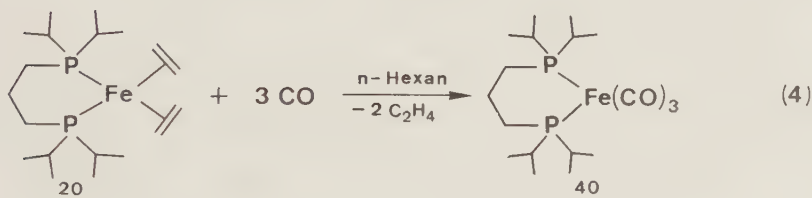
Abbildung 3: Struktur von $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Fe}(0)$ (25) im Kristall

Ausgewählte Abstände: $\text{Fe-P}_1 = 2.270(1) \text{ \AA}$, $\text{Fe-P}_2 = 2.282(1) \text{ \AA}$, $\text{Fe-C}_1 = 2.292(4) \text{ \AA}$, $\text{Fe-C}_2 = 2.053(4) \text{ \AA}$, $\text{Fe-C}_3 = 2.046(3) \text{ \AA}$, $\text{Fe-C}_4 = 2.191(4) \text{ \AA}$, $\text{C}_1\text{-C}_2 = 1.407(6) \text{ \AA}$, $\text{C}_1\text{-C}_8 = 1.456(6) \text{ \AA}$, $\text{C}_8\text{-C}_7 = 1.357(7) \text{ \AA}$, $\text{C}_7\text{-C}_6 = 1.41(1) \text{ \AA}$, $\text{C}_6\text{-C}_5 = 1.332(7) \text{ \AA}$, $\text{C}_5\text{-C}_4 = 1.437(6) \text{ \AA}$, $\text{C}_4\text{-C}_3 = 1.389(6) \text{ \AA}$ und $\text{C}_3\text{-C}_2 = 1.389(7) \text{ \AA}$.

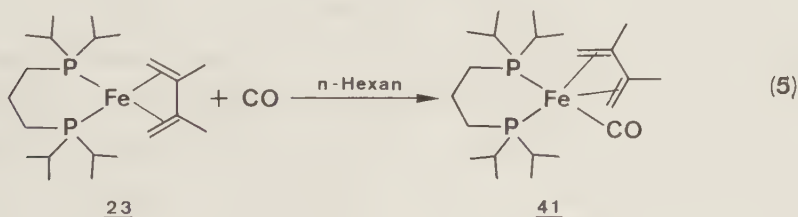
Der Achtringligand ist zweifach gefaltet, so daß dieser drei Ebenen bildet. Die Interplanarwinkel betragen: beste Ebene (1) durch Atome $\text{C}(1)\text{-C}(4)$ zur besten Ebene (2) durch Atome $\text{C}(5)\text{-C}(8) = 42.9^\circ$; beste Ebene (2) zur besten Ebene (3) durch Atome $\text{C}(1)$, $\text{C}(4)$, $\text{C}(5)$ und $\text{C}(8) = 11.5^\circ$.

1.3 Reaktionen von Bisphosphanolefineisen(0)-Komplexen mit CO

Mit Kohlenmonoxid (1 bar) reagiert **20** bei 20°C unter Freisetzung von zwei Moläquivalenten Ethen zum gelben $\text{DPr}^i\text{PP}(\text{CO})_3\text{Fe}(0)$ (**40**) (Gl. (4)).

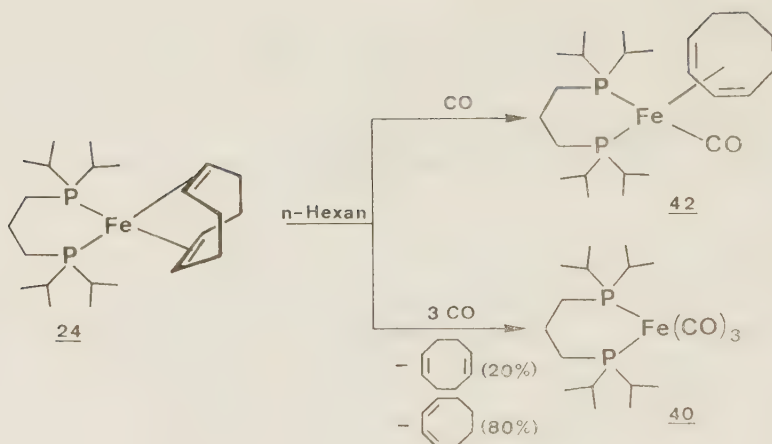


Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie **20** mit 3 CO unter Abspaltung beider Ethenliganden zu **40** reagiert, liefert $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_{10})\text{Fe}(0)$ (**23**) unter Aufnahme von nur einem CO pro Eisen $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_{10})\text{COFe}(0)$ (**41**), d. h. der chelatisierende olefinische Ligand wird nicht abgespalten (Gl. (5)).



Aus der COD-Verbindung **24** und CO erhält man den diamagnetischen Komplex **42**. Die zu **42** führende Reaktion verläuft ausgesprochen schnell, wie am Farbumschlag von grün nach gelb zu erkennen ist. Hervorgehoben werden muß, daß die CO-Aufnahme mit einer Isomerisierung der Doppelbindungen des Cyclooctadiens verbunden ist. Der in **42** gebundene Achtringligand ist als 1,3-COD am Eisen koordiniert.

Die weitere Einwirkung von CO führt in einer deutlich langsameren Reaktion zur Abspaltung des olefinischen Liganden. Eisenhaltiges Produkt ist wiederum der Tricarbonyl-Komplex **40** (Schema 9).



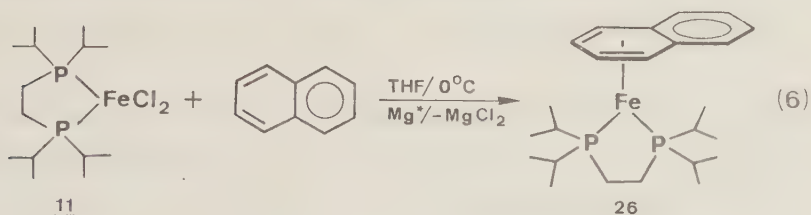
Schema 9: Reaktionen von $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^4\text{-}1,5\text{-C}_8\text{H}_{10})\text{Fe}(0)$ (24) mit CO

1.4 Reduktion des Bis(diisopropylphosphinoethan)eisen(II)chlorids (11) mit Magnesium* in Gegenwart von Naphthalin

Naphthalin vermag als Ligand in mononuklearen metallorganischen Komplexen zu fungieren. Dabei stehen dem Naphthalin grundsätzlich drei Möglichkeiten der Koordination an ein Metallatom zur Verfügung, nämlich η^2 (z. B. $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^2\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Ni}(0)^{37})$, η^4 (z. B. $(\text{thf})_2\text{Li}(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(0)$ s. Kapitel 6.1, Abbildung 9, $\text{DCPP}(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{HCo}(\text{I})^{9d}$, $\text{Cp}^*(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\text{CO})_2\text{V}(\text{I})^{38,20b}$, $(\text{DMPE})_2(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Ta}(\text{I})\text{X}^{39}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{H}, \text{CH}_3$), $(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\eta^6\text{-}1,3,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Ru}(0)^{40}$, $(\eta^4\text{-C}_{10}\text{Me}_8)(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(0)^{41}$) und η^6 (z. B. $\text{Cp}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{V}(\text{I})^{38,20b}$, $(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\text{CO})_3\text{Cr}^{42}$, $(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(0)^{43}$, $(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)_2\text{Cr}(0)^{44}$, $(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Ti}^{45}$, $[\text{DPPE}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Rh}]^+)^{46}$).

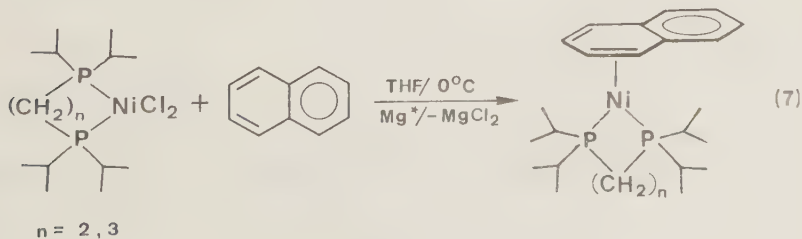
Da seit langem bekannt ist, daß die Reduktion von $\text{DCPENi}(\text{I})\text{Cl}$ und $\text{DCPPNi}(\text{I})\text{Cl}$ mit Li-Sand in Gegenwart von Naphthalin zu $\text{DCPE}(\text{C}_{10}\text{H}_8)\text{Ni}(0)^{47}$ und $\text{DCPP}(\text{C}_{10}\text{H}_8)\text{Ni}(0)^{47}$ führt, lag es nahe zu untersuchen, ob dieser zweikernige Aromat auch Bisphosphan-Eisen(0)-Einheiten stabilisieren kann.

Die Reduktion von Bis(diisopropylphosphinoethan)eisen(II)chlorid (**11**) mit Magnesium führt in Gegenwart von Naphthalin zu einer grünen Lösung. Nach Aufarbeitung erhält man einen grünen Komplex, dessen Zusammensetzung durch MS und EA zu $\text{DPr}^i\text{PE}(\text{Naphthalin})\text{Fe}$ (**26**) bestimmt wurde (Gl. (6)).



Aufgrund seiner grünen Farbe (die gleiche Farbe haben die Dien-Eisen(0)-Komplexe $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{10})\text{Fe}(0)$ (**24**) und $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_{10})\text{Fe}(0)$ (**23**)) ist anzunehmen, daß es sich auch bei **26** um einen paramagnetischen 16e-Komplex handelt, in dem das Naphthalin η^4 -koordiniert ist.

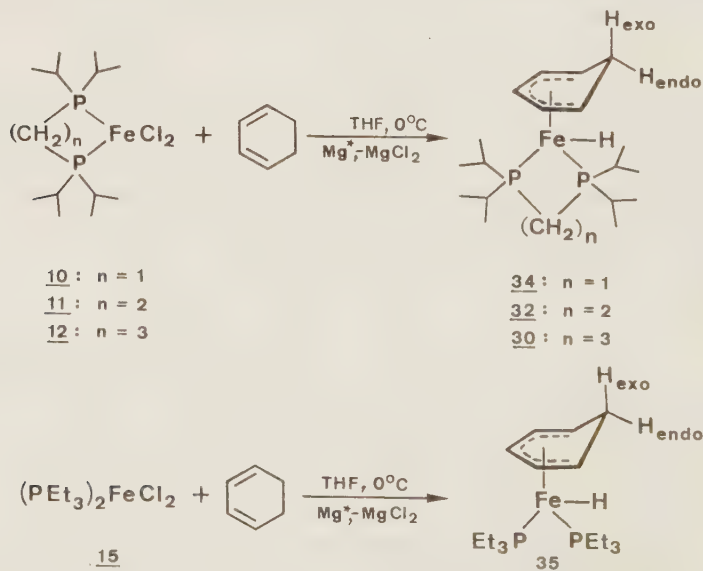
Die neue Naphthalin-Eisen(0)-Verbindung ist isoelektronisch mit den Naphthalin-Nickel(0)-Komplexen $\text{DCPE}(\eta^2\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Ni}(0)$, $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^2\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Ni}(0)$ und $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^2\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Ni}(0)$, von denen die beiden letzten Verbindungen vor kurzem durch Reduktion von $\text{DPr}^i\text{PENiCl}_2$ und $\text{DPr}^i\text{PPNiCl}_2$ in THF mit Magnesium* in Gegenwart von Naphthalin dargestellt werden konnten (Gl. (7))³⁷⁾.



2. Synthese und Reaktionen neuer Bisphosphanhydridoisen(II)-Komplexe mit η^5 -gebundenen Sechsringliganden

2.1 Synthese von Bisphosphan(η^5 -cyclohexadienyl)hydridoisen(II)-Komplexen durch Reduktion von Bisphosphaneisen(II)chloriden mit Magnesium* in Gegenwart von Cyclohexa-1,3-dien

Die Reduktion der Bisphosphaneisen(II)chloride **10**, **11**, **12** und **15** mit Magnesium* in Gegenwart von Cyclohexa-1,3-dien führt nicht zu paramagnetischen 16e-Dieneisen(0)-Komplexen mit η^4 -gebundenem Ringolefin, sondern es erfolgt die Spaltung einer allylständigen C-H-Bindung im Sechsringliganden. Produkte sind die diamagnetischen (η^5 -Cyclohexadienyl)hydridoisen(II)-Komplexen **30**, **32**, **34** und **35** (Schema 10). Diese Verbindungen sind isoelektronisch mit den durch Hydrocobaltierung von Aromaten darstellbaren Bisphosphan(η^5 -cyclohexadienyl)cobalt(I)-Komplexen (vgl. Schema 1).



Schema 10: Darstellung von Bisphosphan(η^5 -cyclohexadienyl)hydridoisen(II)-Komplexen

Die im Rahmen der Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit synthetisierten Bisphosphan(η^5 -cyclohexadienyl)hydrido-eisen(II)-Verbindungen sind ausnahmslos von rotbrauner Farbe und weisen im IR-Spektrum Absorptionsbanden zwischen 1810 und 1900 cm^{-1} auf, die auf die Anwesenheit von Fe-H-Bindungen zurückzuführen ist. Außerdem treten Banden bei $2750 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ auf, die durch die Valenzschwingung von *exo* C-H-Gruppen hervorgerufen werden.

Die röntgenographisch ermittelte Kristallstruktur von $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)(\text{H})\text{Fe(II)}$ (30) ist in Abbildung 4 gezeigt.

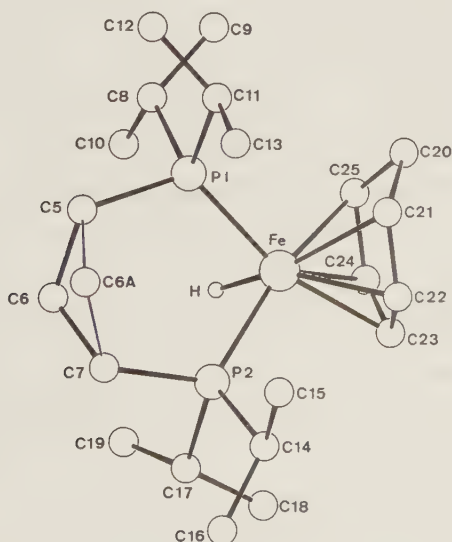


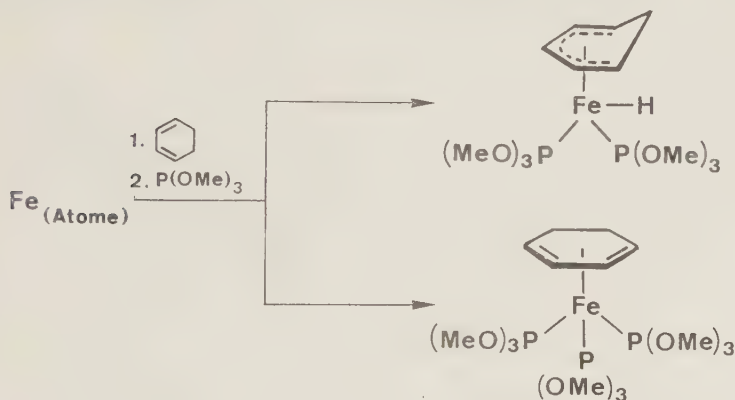
Abbildung 4: Struktur von $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)(\text{H})\text{Fe(II)}$ (30) im Kristall

Die Liganden sind pseudotetraedrisch um das Metallatom angeordnet. Betrachtet man das Molekül aus der Position senkrecht über dem Schwerpunkt des

Cyclohexadienylliganden, dann stellt man fest, daß der sp^3 -Kohlenstoff des Sechsrings vor dem Phosphoratom P(1) des Chelatliganden liegt. Durch diese Konformation des Moleküls besteht zwischen einem der beiden Phosphoratom und dem cyclischen Liganden ein möglichst großer Abstand. Die gleiche Konformation liegt im kristallinen Bis(dicyclohexylphosphino)methan(η^5 -cyclohexadienyl)cobalt(I)-Komplexe^{9d)} vor. Auch in diesem Komplex befindet sich der sp^3 -Kohlenstoff des Sechsrings vor einem der beiden Phosphoratome, wenn man das Molekül aus der Perspektive senkrecht über dem Schwerpunkt des Cyclohexadienylliganden betrachtet. Die Abstände zum Fe-Atom betragen: P(1)-Fe = 2.195(1) Å, P(2)-Fe = 2.190(1) Å, H-Fe = 1.37(3) Å und Fe-D = 1.63 Å (D = Mittelpunkt der Fläche C(21), C(22), C(23), C(24), C(25)). (Die Fe-C-Abstände im einzelnen betragen: Fe-C(21) = 2.196(3) Å, Fe-C(22) = 2.104(3) Å, Fe-C(23) = 2.099(3) Å, Fe-C(24) = 2.077(3) Å und Fe-C(25) = 2.140(3) Å.) Der Winkel P(1)-Fe-P(2) liegt bei 98.4°. Die Winkel innerhalb des Sechsringliganden betragen: C(20)-C(21)-C(22) = 119.2(3)°, C(21)-C(22)-C(23) = 120.4(3)°, C(22)-C(23)-C(24) = 117.7(3)°, C(23)-C(24)-C(25) = 118.6(3)°, C(24)-C(25)-C(26) = 119.1(3)°. Der Winkel von 101.8(3)° am sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom C(20), den C(25) und C(21) mit C(20) einschließen, entspricht nahezu einem idealen Tetraederwinkel (109.5°). Die beste Ebene durch die Kohlenstoffatome C(21), C(22), C(23), C(24) und C(25) und die durch die Atome C(20), C(21) und C(25) definierte Ebene bilden einen Winkel von 136.6°.

Über den ersten Organoeisen-Halbsandwichkomplex mit η^5 -gebundenem Cyclohexadienyl-Liganden, den man auch als *homo*-Cyclopentadienyl-Liganden bezeichnen kann, berichteten 1960 E. O. FISCHER und Mitarbeiter⁴⁸⁾. Es handelt sich um das salzartig aufgebaute (η^5 -Cyclohexadienyl)tricarbonyleisen(II)tetrafluoroborat [$(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)(\text{CO})_3\text{Fe}]^+[\text{BF}_4]^-$. Mit NaI reagiert diese Verbindung zu ($\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7$)(CO)₂IFe(II) mit kovalenter Fe-I-Bindung. Über die Stammverbindung ($\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7$)(CO)₂HFe(II) ist bislang nichts bekannt. Allerdings kennt man einen Hydrido-eisen(II)-Komplex mit η^5 -koordiniertem Cyclohexadienylliganden, in dem anstelle zweier CO-Liganden zwei P(OMe)₃-Moleküle gebunden sind. Der Komplex

$[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{HFe}(\text{II})^{49)}$ entsteht als Nebenprodukt bei der Cokondensation von Eisenatomen mit Cyclohexa-1,3-dien und anschließender Behandlung des erhaltenen Cokondensats mit $\text{P}(\text{OMe})_3$. Hauptprodukt ist die Eisen(0)-Verbindung $(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)(\text{P}(\text{OMe})_3)_3\text{Fe}(0)$ (Schema 11).



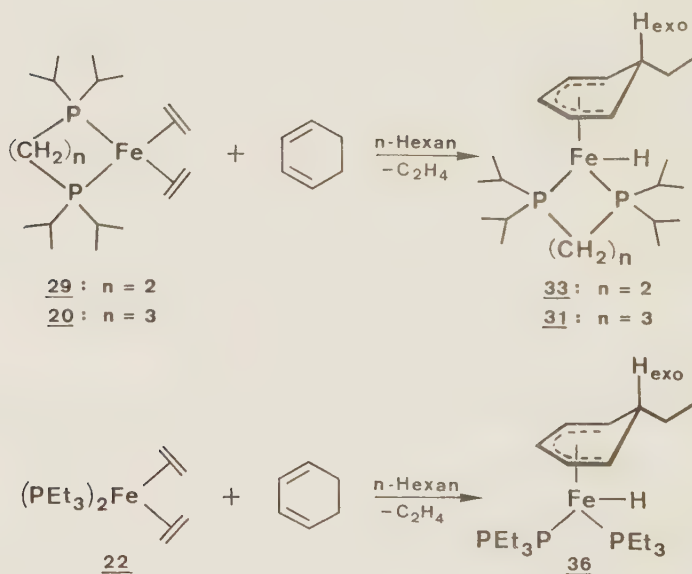
Schema 11: Produkte der Umsetzung von Eisenatomen mit Cyclohexa-1,3-dien und $\text{P}(\text{OMe})_3$

In reiner Form konnte der Hydrido-eisen(II)-Komplex $[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{HFe}(\text{II})$ nicht isoliert werden, sondern dieser wurde im Gemisch mit dem Eisen(0)-Komplex $(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)(\text{P}(\text{OMe})_3)_3\text{Fe}(0)$ durch NMR-Spektroskopie (^{31}P und ^1H) als solcher identifiziert.

2.2 Synthese von Bisphosphan(*endo*- η^5 -ethylcyclohexadienyl)hydrido-eisen(II)-Komplexen durch Umsetzung von Bisphosphanbis(η^2 -ethen)eisen(0)-Komplexen mit Cyclohexa-1,3-dien

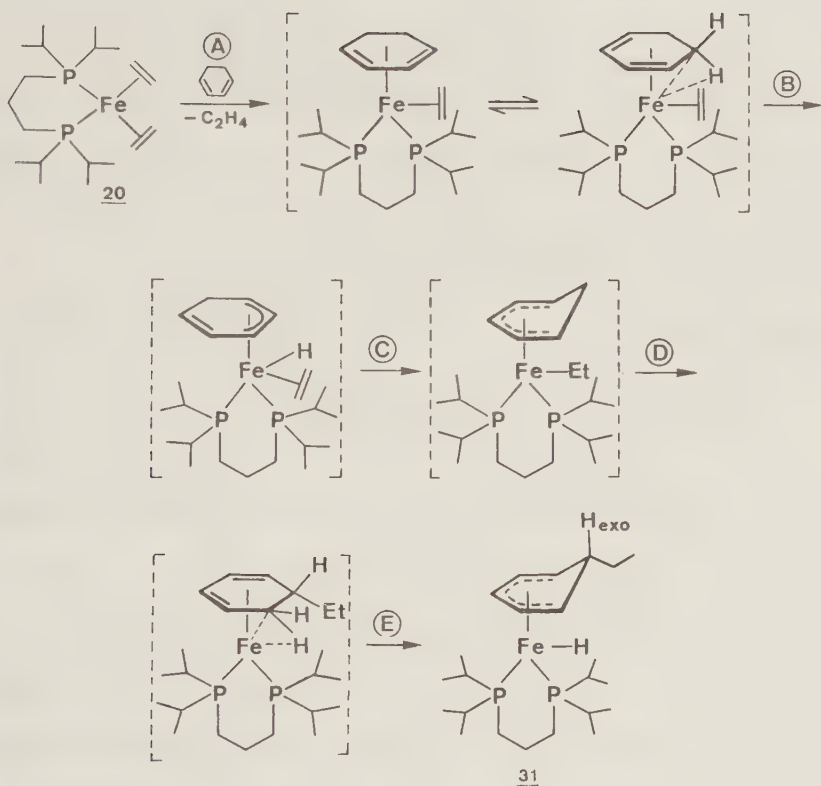
Die hochreaktiven 16e-Komplexe $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe}(0)$ (20), $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe}(0)$ (21) und $(\text{PEt}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe}(0)$ (22) reagieren mit

Cyclohexa-1,3-dien unter Freisetzung eines Ethenliganden zu den Bisphosphan(*endo*- η^5 -ethylcyclohexadienyl)hydrido-eisen(II)-Komplexen **31**, **33** und **36** (Schema 12). Das zweite ebenfalls am Eisen koordinierte Ethenmolekül wird also in eine C-H-Bindung des Sechsringliganden eingeschoben, so daß ein Produkt entsteht, in dem das sp^3 -Kohlenstoffatom des Sechsrings eine zum Eisen *endo*-ständige Ethylgruppe trägt.



Schema 12: Reaktion von Bisphosphanbis(η^2 -ethen)eisen(0)-Komplexen mit Cyclohexa-1,3-dien

Ein plausibler Mechanismus für die Eisen-induzierte Etheneinschiebung in eine C-H-Bindung von Cyclohexa-1,3-dien ist in Schema 13 widergegeben.



Schema 13: Zur Eisen-induzierten Insertion von Ethen in eine C-H-Bindung von Cyclohexa-1,3-dien

Zunächst wird das Cyclohexa-1,3-dien am Eisen koordiniert, wodurch in **20** eines der beiden Ethenmoleküle verdrängt wird. Das cyclische Dien kann η^4 - oder η^2 -koordiniert sein, wobei im letzteren Fall zur Erreichung der Edelgaskonfiguration die Ausbildung einer 2e-3z-Bindung mit agostischem Wasserstoff angenommen werden muß A. Aus dieser Zwischenstufe entsteht sodann durch oxidative Addition der allylständigen C-H-Bindung an das Eisen eine Hydrido-eisen(II)-Zwischenstufe mit einem η^3 -gebun-

denem Cyclohexadienylliganden **B**. Die Ethensinsertion in die Fe-H-Bindung geht mit einer Isomerisierung des Sechsringliganden von der η^3 -Koordination in die η^5 -Koordination unter Bildung eines Bisphosphan(η^5 -cyclohexadienyl)ethyleisen(II)-Komplex einher **C**. Dieser geht nach Wanderung der Ethylgruppe vom Eisen auf den Sechsringliganden in den 16e-Bisphosphan(*endo*- η^4 -ethylcyclohexa-1,3-dien)eisen(0)-Komplex über **D**, aus dem durch H-Wanderung der isolierte Bisphosphan(*endo*- η^5 -ethylcyclohexadienyl)hydrido-eisen(II)-Komplex **31** resultiert **E**.

Die Triebkraft für den gesamten Reaktionsablauf nach Schema 13 dürfte in der deutlich größeren Stabilität der Fe-H- gegenüber der Fe-C-Bindung liegen. Der durch Ausbildung einer Fe-H-Bindung erzielte Energiegewinn übertrifft also den Energieverlust, der bei Ersatz einer C-H-Bindung durch eine C-C-Bindung zu Buche schlägt. Denn der im Vergleich zur Metall-C-Bindung 30-40 kcal mol⁻¹ energiereicheren Metall-H-Bindung steht die verglichen mit der C-H-Bindung nur 15-20 kcal mol⁻¹ energieärmere C-C-Bindung gegenüber, die im Produkt anstatt einer C-H-Bindung vorliegt⁵⁰.

Der oben vorgeschlagene Reaktionsablauf steht im Einklang mit dem Befund, daß sich die Ethylgruppe in den Verbindungen **31**, **33** und **36** laut IR-Spektren in *endo*-Position befindet. Man beobachtet für alle drei Verbindungen jeweils eine starke Bande bei 2740 ± 20 cm⁻¹ im IR-Spektrum, die charakteristisch für die Valenzschwingung einer *exo*-C-H-Gruppe ist.

Am Beispiel des Komplexes $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{Et-endo})\text{HFe(II)}$ (**31**) wurde die *endo*-Position der Ethylgruppe außerdem durch Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 5) bestätigt.

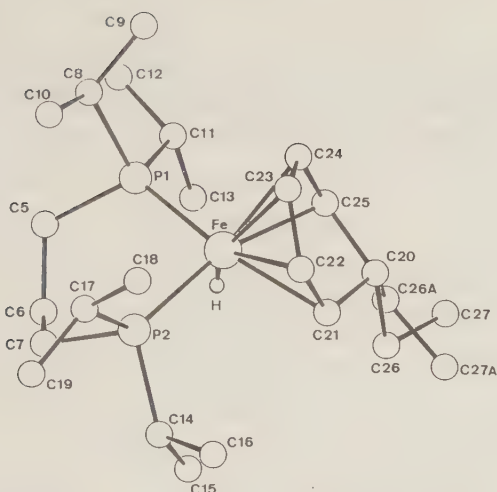


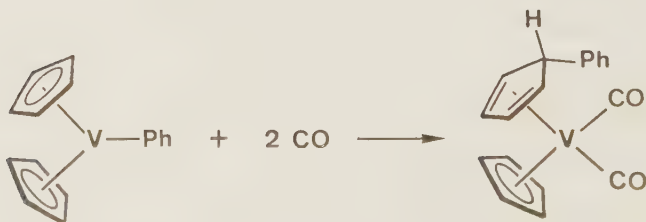
Abbildung 5: Kristallstruktur von $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{Et-endo})\text{HFe(II)}$ (**31**)

Die beiden Phosphoratome, das Wasserstoffatom und der Schwerpunkt des Sechsringliganden besetzen die Ecken eines verzerrten Tetraeders. Betrachtet man das Molekül aus der Position senkrecht über dem Schwerpunkt des *endo*-Ethylcyclohexadienylliganden, so erkennt man, daß der sp^3 -Kohlenstoff C(20) auf der Orthogonalen liegt, welche die Verbindungslinie zwischen den Phosphoratomen des Chelatliganden in zwei gleiche Längen teilt. Das bedeutet, daß im Unterschied zu **30** in **31** die Abstände des sp^3 -Kohlenstoffs C(20) zu beiden Phosphoratomen etwa gleich lang sind. Die *endo*-Ethylgruppe erzwingt diese Konformation des Sechsringliganden, weil dadurch ein möglichst großer Abstand zwischen dieser und den Phosphoratomen erreicht wird. Der Abstand zwischen dem Eisenatom und dem Mittelpunkt der durch die Kohlenstoffatome C(21)-C(25) definierten Fläche beträgt 1.61Å . (Die Fe-C-Abstände im einzelnen betragen: $\text{Fe-C(21)} = 2.136(7)\text{Å}$, $\text{Fe-C(22)} = 2.087(6)\text{Å}$, $\text{Fe-C(23)} = 2.098(6)\text{Å}$, $\text{Fe-C(24)} = 2.087(6)\text{Å}$ und $\text{Fe-C(25)} = 2.145(6)\text{Å}$.) Die übrigen Bindungslängen betragen: $\text{Fe-P(1)} = 2.208(2)\text{Å}$, $\text{Fe-P(2)} = 2.215(2)\text{Å}$, $\text{Fe-H} = 1.47(1)\text{Å}$. Die beste Ebene durch die Atome C(21)-C(25) und die durch

Kohlenstoffatome C(20), C(21), C(25) definierte Ebene bilden einen Interplanarwinkel von 137.9° .

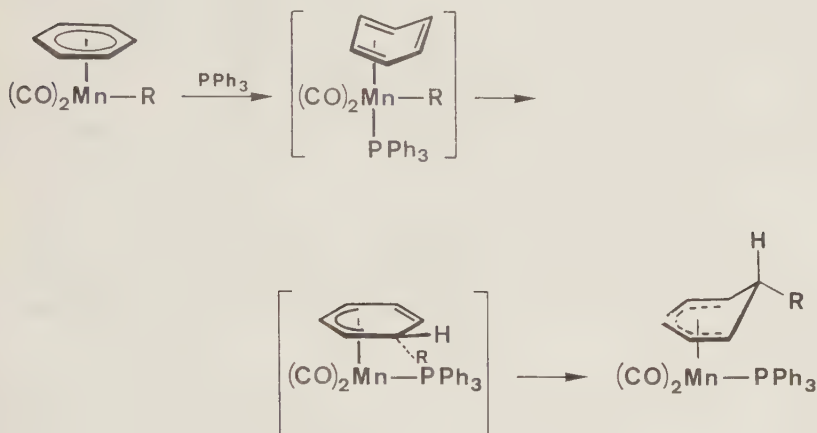
Für die Fe-H-Valenzschwingungen treten Banden zwischen 1820 cm^{-1} und 1895 cm^{-1} auf. Ein sehr überraschendes Resultat liefert der Vergleich der Signallagen der hydridischen Wasserstoffe in den Komplexen **30** und **32** mit denjenigen von **31** und **33**. Während die chemischen Verschiebungen für den am Eisen gebundenen Wasserstoff im Falle der (η^4 -Cyclohexadienyl)hydrido-eisen(II)-Komplexe **30** und **32** bei -19.19 ppm und -19.74 ppm liegen, erscheinen die Hydridsignale der (*endo*- η^5 -Ethylcyclohexadienyl)hydrido-eisen(II)-Verbindungen **31** und **33** bei -3.03 ppm und -4.74 ppm . Die Substitution des *endo*-H-Atoms durch eine Ethylgruppe bewirkt also einen Unterschied von 16 bzw. 15 ppm in der chemischen Verschiebung. Eine Deutung dieses erstaunlichen Befundes konnte trotz anderer physikalischer Untersuchungsmethoden wie ^{13}C -NMR, IR und Kristallstrukturanalyse nicht erbracht werden.

Alkylgruppenübertragungsreaktionen, für die der Transfer einer σ -gebundenen Organylgruppe von einem Metallatom auf einen Cp- oder Arenliganden beobachtet wird, sind aus der Literatur hinreichend bekannt. C. FLORIANI et al.⁵¹⁾ fanden, daß $(\text{Cp})_2\text{PhV(III)}$ mit CO glatt zum $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ph})(\text{CO})_2\text{V(I)}$ reagiert (Schema 14).



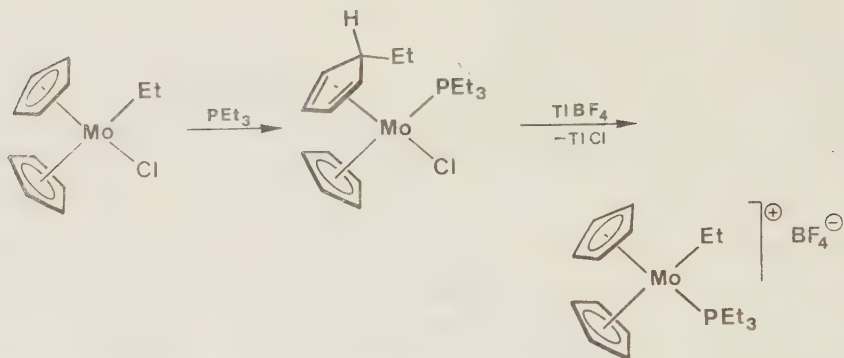
Schema 14: Wanderung eines σ -gebundenen Phenylliganden auf einen η^5 -koordinierten Cyclopentadienylliganden bei Einwirkung von CO

Nach M. BROOKHART et al.⁵²⁾ befindet sich in den Mangankomplexen, die gemäß Schema 15 aus $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{I})$ und PPh_3 erhältlich sind, die Alkylgruppe in *endo*-Position.



Schema 15: Alkylgruppenübertragung auf komplexgebundenes Benzol am Beispiel von Mangankomplexen

M. L. H. GREEN et al.⁵³⁾ konnten die Übertragung einer Ethylgruppe auf einen der beiden Fünfringe des Molybdänkomplexes $\text{Cp}_2\text{EtMo}(\text{IV})\text{Cl}$ nachweisen. Es entstand das entsprechende *endo* Ethylderivat. Setzte man als Reaktant PMe_2Ph ein, so beobachtete man, daß bei Einwirkung von Ti^+BF_4^- auf den so entstandenen Molybdänkomplex mit η^4 -koordiniertem *endo*-Ethylcyclohexadienliganden die Bindungsbeziehung zwischen Molybdän und Chlor aufgehoben wird und die Ethylgruppe zum Metallatom zurück wanderte (Schema 16).

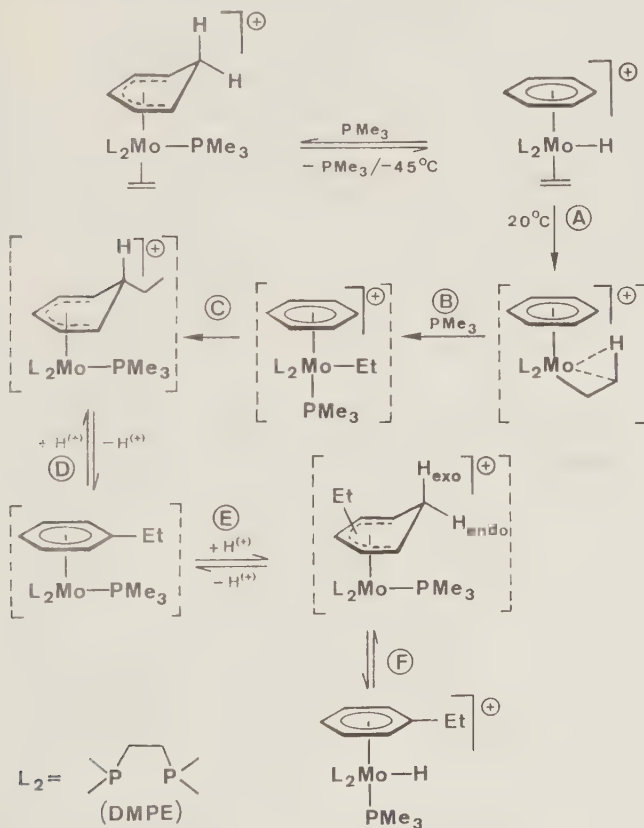


Schema 16: Wanderung einer Ethylgruppe zwischen Molybdän und einem Fünfringliganden

Die gleiche Arbeitsgruppe⁵⁴⁾ berichtet an anderer Stelle über die *formale* Etheninsertion in eine C-H-Bindung des Benzols, welches η^6 an Molybdän gebunden ist (Schema 17).

Die Verfasser schlagen den in Schema 17 dargelegten Reaktionsmechanismus für diese *formale* Einschiebung vor. In der Ausgangsverbindung, dem (η^6 -Benzol)hydrido-Molybdän(II)-Komplex, der bei -45°C in Anwesenheit von PMe₃ mit dem durch Wasserstoffwanderung entstandenen (η^5 -Cyclohexadienyl)trimethylphosphan-Molybdän(II)-Komplex im reversiblen Gleichgewicht steht, findet bei 20°C unter der Einwirkung von PMe₃ eine Etheninsertion in die Mo-H-Bindung statt A. Es entsteht eine Zwischenstufe mit einer am Molybdän gebundenen Ethylgruppe. Das koordinativ und elektronisch ungesättigte Molybdän in dieser Zwischenstufe wird durch eine agostische Wechselwirkung mit dem β -H-Atom der Ethylgruppe stabilisiert. Im nächsten Schritt wird durch die Koordinierung von PMe₃ die Wechselwirkung zwischen dem Metallatom und einem β -H-Atom der Ethylgruppe aufgehoben B. Der Wanderung der Ethylgruppe auf das η^6 -koordinierte Benzol C folgt über die Zwischenstufe eines (η^6 -Ethylbenzol)trimethylphosphan-Molybdän(II)-Komplexes D die *formale* Übertragung des *exo*-H-Atoms von dem C-Atom, an die die *endo*-Ethylgruppe gebunden ist, auf eine der

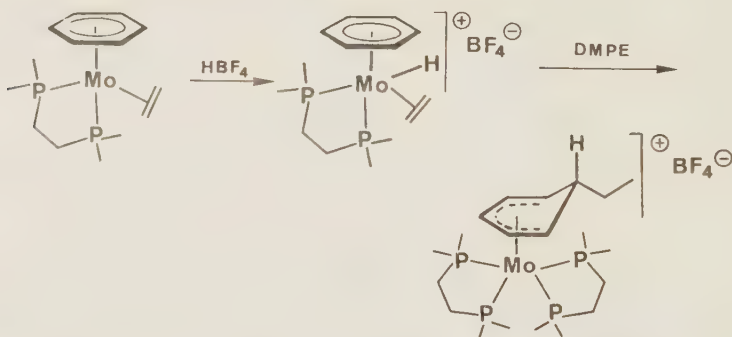
fünf anderen CH-Gruppen des nun wiederum η^5 -gebundenen Sechsringliganden, so daß ein Wasserstoffatom in die *endo*-Position gelangt **E**. Dieses wandert schließlich zum Metallatom und es entsteht der Hydridomolybdän-Komplex $\text{DMPEFMo}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Et})\text{HMo}^+\text{PF}_6^-$ **F**.



Schema 17: Reaktion von $\text{DMPE}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)\text{HMo}^+\text{PF}_6^-$ mit PMe_3 zu $\text{DMPE}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Et})\text{PMe}_3\text{HMo}^+\text{PF}_6^-$

Die Zwischenstufe mit der Ethylgruppe in *endo*-Position ist eine koordinativ ungesättigte 16e-Spezies. Sie ist vermutlich daher nicht faßbar. Setzt man statt PMe_3 das zweizählige Phosphan DMPE ein, bleibt die Reaktion nach der Wanderung der

Alkylgruppe an die *endo*-Stellung des Sechsrings stehen, weil die koordinativ gesättigte 18e-Spezies $(\text{DMPE})_2(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{Et-endo})\text{Mo}^+$ entsteht (Schema 18)^{54b)}. Mit zwei Moläquivalenten des einzähnigen Phosphans PMe_3 erhält man dagegen nicht den entsprechenden *endo*-Ethylcyclohexadienyl-Komplex, sondern auch den Ethylbenzol-Komplex $\text{DMPE}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Et})\text{PMe}_3\text{HMo}^+$ (vgl. Schema 17).

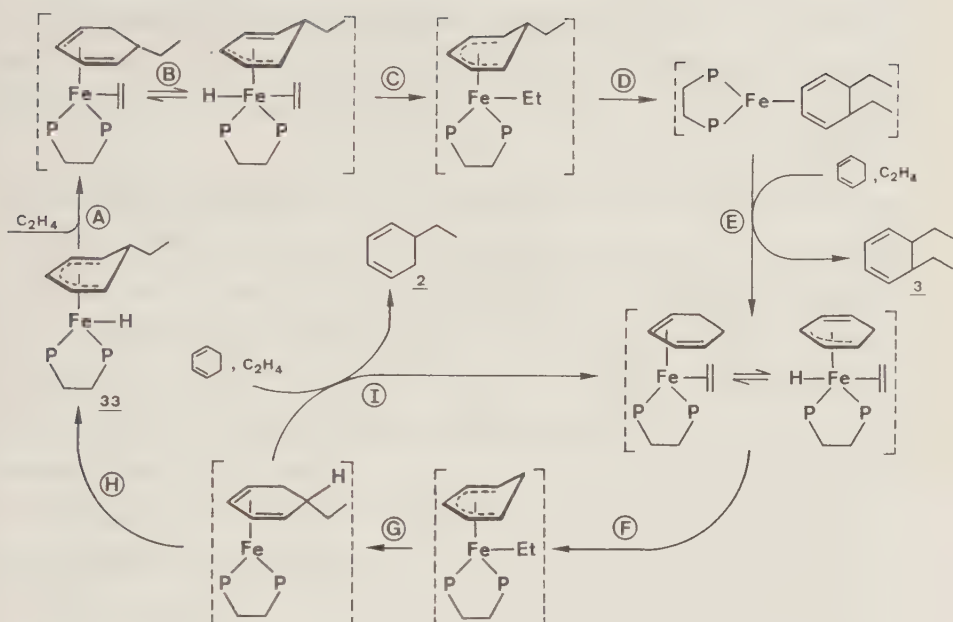


Schema 18: Darstellung von $(\text{DMPE})_2(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{Et-endo})\text{Mo}^+\text{BF}_4^-$ aus $\text{DMPE}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{HMo}^+\text{BF}_4^-$ und DMPE

2.3 Bisphosphan(η^5 -cyclohexadienyl)hydrido-eisen(II)-katalysierte Reaktionen zwischen Ethen und Cyclohexa-1,3-dien

Die Etheninsertion in eine allylständige C-H-Bindung von Cyclohexadien, die im vorangegangenen Kapitel beschrieben wurde, ist zunächst in einer stöchiometrischen Reaktion beobachtet worden.

Setzt man $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{11})(\text{H})\text{Fe}(\text{II})$ (33) als Katalysatorvorstufe ein, kann man in einer im Autoklaven durchgeführten Umsetzung aus Cyclohexa-1,3-dien und Ethen 5-Ethylcyclohexa-1,3-dien (2) und cis-5,6-Diethylcyclohexa-1,3-dien (3) darstellen. Die Umsatzzahl (TON) erreicht den Wert 23, bezogen auf die Summe 2 und 3. Beide Verbindungen entstehen laut GC-Analyse im Verhältnis von 1 : 1. 2 und 3 können durch präparative GC voneinander getrennt werden. Schema 19 erläutert die katalytische Bildung von 2 und 3 nebeneinander.



Schema 19: Katalytische Darstellung von 5-Ethylcyclohexa-1,3-dien (2) und cis-5,6-Diethylcyclohexa-1,3-dien (3)

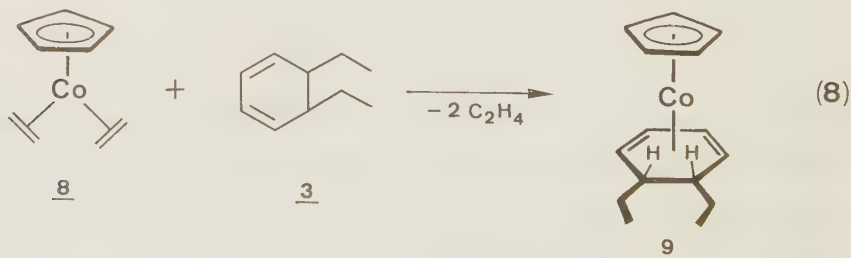
Im ersten Schritt des Katalysezyklus koordiniert das Eisenatom des *endo*-Ethylcyclohexadieneisen(0)-Komplexes ein Molekül Ethen **A**. Durch Spaltung einer allylständigen C-H-Bindung entsteht eine (*endo*- η^3 -Ethylcyclohexenyl)hydrido-eisen(II)-Zwischenstufe **B**. Nach Etheninsertion in die Fe-H-Bindung **C** und Wanderung der resultierenden Ethylgruppe auf den Sechringliganden **D**, erhält man als Zwischenprodukt einen 16e-Bisphosphan(η^4 -diethylcyclohexadieneisen(0)-Komplex. Eine η^5 -Koordination durch Spaltung einer allylständigen C-H-Bindung kann das Dien nicht mehr eingehen, weil sich die beiden an den sp^3 -Kohlenstoffen gebundenen Wasserstoffatome

in *exo*-Position befinden. Durch Cyclohexadien und Ethen wird anschließend das Diethylcyclohexadien (**3**) verdrängt **E**. Da beide Ethylgruppen vom Eisenatom auf den Sechsring gewandert sind und der Ringligand die Bindungsbeziehung zum Eisen erst nach der Übertragung der zweiten Ethylgruppe löst, folgt zwangsläufig die *cis*-Stellung der Alkylgruppen im Produkt **3**.

Von der Cyclohexenylhydrido-eisen(II)-Zwischenstufe ausgehend entsteht durch Ethen-insertion in die Fe-H-Bindung **F** und Wanderung der Ethylgruppe auf den η^5 -koordinierten Ringliganden ein *endo*-Ethylcyclohexadieneisen(0)-Komplex **G**. Anschließend Spaltung der allylständigen C-H-Bindung in *endo*-Position liefert wieder die Katalysatorvorstufe **H**.

Alternativ kann auf der Stufe des *endo*-Ethylcyclohexadieneisen(0)-Komplexes das Dien durch Substratmoleküle verdrängt werden, womit die Entstehung von Ethylcyclohexadien (**2**) erklärt wäre **I**. Das Bisphosphaneisen-Fragment wird über die Zwischenstufen eines Cyclohexadienetheneisen(0)- oder eines Cyclohexenylhydridoetheneisen(II)-Komplexes in den Cyclus zurückgeführt **I**.

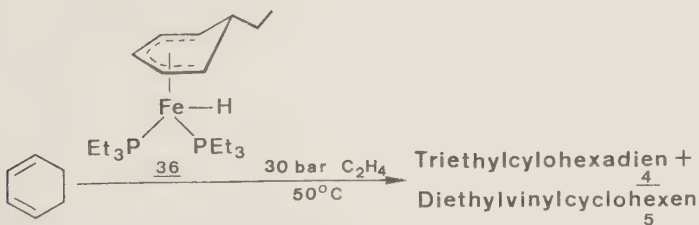
Die *cis*-Konfiguration der Ethylgruppen in **3** wurde durch Komplexierung des cyclischen Diens an die CpCo-Einheit (als Quelle diente $\text{Cp}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Co(I)}^{16c,55}$) (**8**)), und NMR-spektroskopische Untersuchung des so erhaltenen Cobalt-Komplexes $\text{Cp}(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\text{Co(I)}$ (**9**) ermittelt (Gl. (8)).



Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen nur 5 Signale für die Kohlenstoffatome des Sechsrings. Daraus folgt, daß der Komplex **9** eine Spiegelebene als Symmetrieelement enthält. In dieser Spiegelebene liegt das Cobaltatom und ein C-Atom des

Fünfringliganden. Ferner teilt diese Ebene die dem C-Atom gegenüber liegende Seite des Fünfrings und die beiden zwischen den Ethylgruppen und den Doppelbindungen liegenden Seiten des Sechsrings in zwei identische Hälften. Das Molekül **9** besitzt also die Punktgruppensymmetrie C_s .

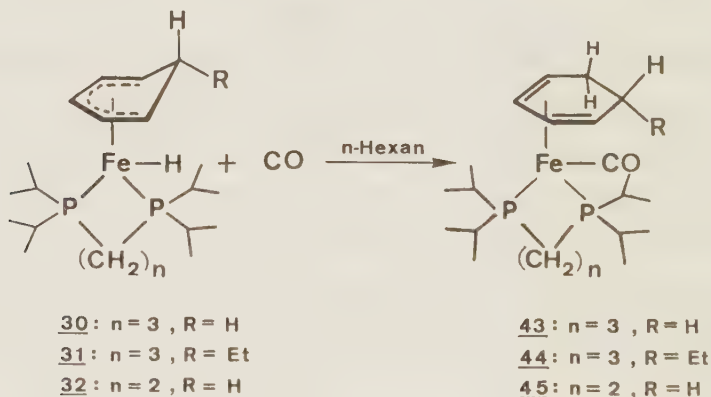
Der Komplex $(\text{PEt}_3)_2(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{Et-endo})(\text{H})\text{Fe}(\text{II})$ (**36**) vermag ebenfalls die Verknüpfung von Ethen und Cyclohexa-1,3-dien zu katalysieren (Schema 20). Dabei entstehen neben **2** und **3** zwei weitere Komponenten in geringer Menge, die von **2** und **3** durch präparative GC abgetrennt wurden. Die Auftrennung der Verbindungen **4** und **5** gelang allerdings nicht. Fest steht aber, daß es sich bei diesen Verbindungen um Produkte mit der Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$ handelt, d. h. drei Moleküle Ethen haben mit einem Molekül Cyclohexa-1,3-dien zu $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$ reagiert. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Gemisches von **4** und **5** zeigt für beide Komponenten je 12 Signale, deren Intensitäten die Zuordnung zu **4** oder **5** erlauben. Danach handelt es sich bei **4** um ein Isomeres von Triethylcyclohexadien und bei **5** um ein Isomeres von Diethylvinylcyclohexen (s. Experimenteller Teil S. 143). Allerdings lassen die Multiplizitäten für die Komponente **4** insgesamt vier und für die Komponente **5** drei mögliche Konfigurationen zu, so daß die exakten Strukturen beider Produkte aus diesen Daten nicht ermittelt werden konnten.



Schema 20: Katalytische Darstellung von **4** und **5**

2.4 Reaktionen von Bisphosphan(η^5 -cyclohexadienyl)hydrido-eisen(II)-Komplexen und Bisphosphan(*endo*- η^5 -ethylcyclohexadienyl)hydrido-eisen(II)-Komplexen mit CO

Ziel der Umsetzung von **30**, **31**, **32** und **33** mit CO war es festzustellen, ob die Sechsringliganden durch Kohlenmonoxid verdrängt werden können. Es zeigte sich, daß von den genannten Eisen-Verbindungen **30**, **31** und **32** bei Raumtemperatur zwar schnell, dafür aber nur mit einem Mol CO (1 bar) reagieren. Die eisenhaltigen Produkte sind die Bisphosphan(η^4 -cyclohexa-1,3-dien)carbonyleisen(0)-Komplexe **43** und **45** und der Bisphosphan(η^4 -5-ethylcyclohexa-1,3-dien)carbonyleisen(0)-Komplex **44** (Schema 21).

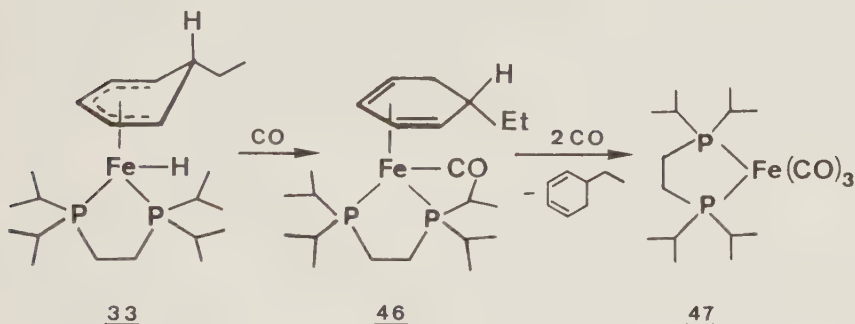


Schema 21: Monocarbonylierung von Bisphosphan(η^5 -cyclohexadienyl)hydrido-eisen(II)-Komplexen

Bemerkenswert ist, daß sich selbst unter CO-Druck in einem Autoklaven (30 bar) und einer Temperatur von 50°C der η^4 -gebundene Ligand in **43**, **44** und **45** nicht quantitativ verdrängen läßt.

Anders verhält sich der Komplex **33**, in dem Eisen, Phosphor und die beiden Methylengruppen einen Fünfring bilden. Zwar erfolgt auch hier die Aufnahme des ersten Moläquivalents CO schnell, doch beobachtet man bei 20°C und Normaldruck

eine weitere CO-Aufnahme, die erst dann beendet ist, wenn insgesamt drei Mol CO pro Mol **33** verbraucht sind. Wird aber die Umsetzung von **33** mit CO rechtzeitig abgebrochen, so kann der Bisphosphan(η^4 -5-ethylcyclohexa-1,3-dien)carbonylisen(0)-Komplexe **46** isoliert werden. Die weitere Einwirkung von Kohlenmonoxid führt selbstverständlich zum bereits bekannten $\text{DPr}^i\text{PE}(\text{CO})_3\text{Fe}(0)^{56}$ (**47**) sowie zu 5-Ethylcyclohexa-1,3-dien (**2**), das gaschromatographisch als solches identifiziert wurde (Schema 22).



Schema 22: Monocarbonylierung von $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{Et-endo})(\text{H})\text{Fe}(\text{II})$ (**33**) sowie Freisetzung des Sechsringliganden in $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^4\text{-1,3-C}_6\text{H}_6\text{Et})\text{COFe}(0)$ (**46**) als 5-Ethylcyclohexa-1,3-dien (**2**) durch Reaktion mit CO

3. Synthesen von Bisphosphanhydrido-eisen(II)- und Bisphosphanethyleisen(II)-Komplexen mit Fünfringliganden

3.1 Synthese von Bisphosphan(η^5 -cyclopentadienyl)hydrido-eisen(II)-Komplexen durch Reduktion von Bisphosphaneisen(II)chloriden mit Magnesium* in Gegenwart von CpH oder Cyclopentadienderivaten

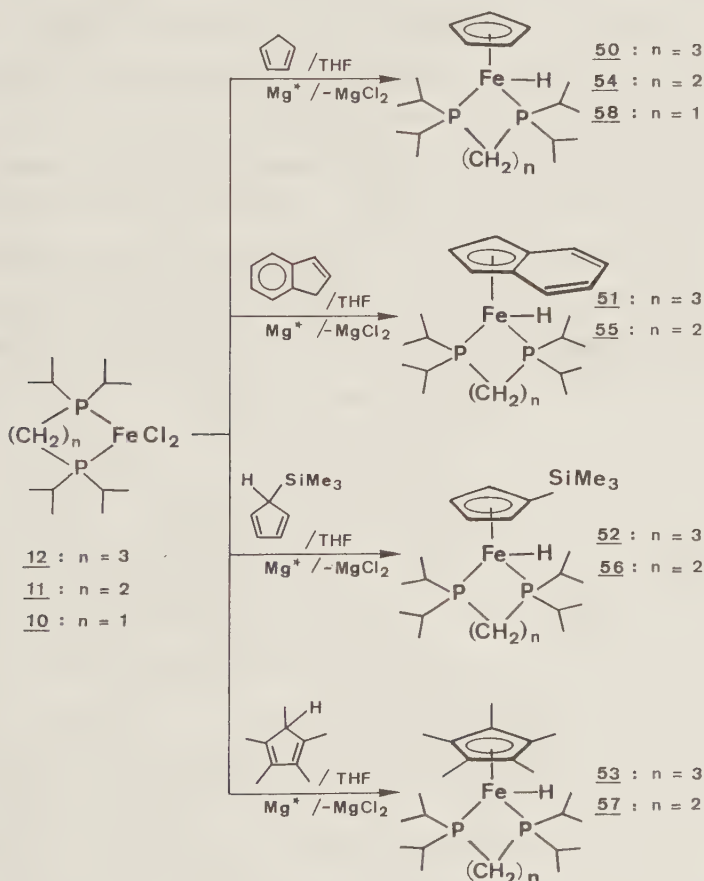
Komplexe des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{L}_2\text{XFe(II)}$, mit $\text{L} = \text{CO}$ und $\text{X} = \text{Alkyl}$ oder Aryl wurden erstmals von G. WILKINSON et al.⁵⁷⁾ diskutiert bzw. beschrieben. Zur Synthese der $\text{Cp(CO)}_2\text{XFe(II)}$ -Komplexe setzte diese Arbeitsgruppe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{XFe(II)}$ ($\text{X} = \text{I}$ oder Br) mit Grignard-Reagenzien bzw. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeNa}$ mit Alkyl- und Arylhalogeniden um.

Die entsprechende Hydrido-Eisen-Verbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{HFe(II)}$ ^{5,58)}, die durch Reaktion des $(\pi\text{-Cyclopentadienyl})\text{dicarbonyleisen(II)-Chlorids}$ mit NaBH_4 zugänglich gemacht wurde, stellt ein thermisch labiles, gelbes Öl dar, das oberhalb von -5°C unter Wasserstoffabspaltung in den Zweikern-Komplex $(\text{Cp(CO)}_2\text{Fe})_2$ übergeht. In einer 1984 publizierten Untersuchung wird allerdings festgestellt, daß dieser Übergang nicht quantitativ verläuft und der Anteil an $\text{Cp(CO)}_2\text{HFe(II)}$ im Gemisch mit dem $(\text{Cp(CO)}_2\text{Fe})_2$ angeblich konstant bleibt⁵⁹⁾.

Sind am Eisen anstelle zweier CO-Liganden zwei P-Atome von Phosphanen gebunden, so sind die entsprechenden Cyclopentadienylhydrido-eisen(II)-Komplexe bei 20°C stabil. Eine Vielzahl von nicht salzartig aufgebauten Cyclopentadienyleisen(II)-Halbsandwichkomplexen der allgemeinen Formel $\text{CpL}_2\text{XFe(II)}$ ist bis heute veröffentlicht worden, wobei L_2 ein CO und ein Phosphan, zwei Phosphane oder ein Chelatphosphan und X ein Wasserstoffatom oder eine Organylgruppe sein kann. Dabei werden die verschiedensten Synthesemethoden angewandt, die in der Regel keine einheitlichen Produkte liefern⁶⁰⁾.

Reduziert man die Bisphosphaneisen(II)chloride **10**, **11** und **12** mit Magnesium* in Gegenwart von CpH oder einem Cyclopentadienderivat, so lassen sich nach Aufarbei-

tung die Halbsandwichkomplexe **50** - **58** in hohen Ausbeuten isolieren. Schema 23 vermittelt einen Überblick über die dargestellten Verbindungen, die ohne Ausnahme diamagnetisch sind. Charakteristisch für alle Bisphosphan(η^5 -cyclopentadienyl)hydrido-eisen(II)-Komplexe sind ein bei hohem Feld liegendes Triplett im ^1H -NMR-Spektrum, das von einem an Eisen gebundenen und mit den zwei Phosphoratomen koppelnden Proton herrührt, sowie im IR-Spektrum eine Bande für die Fe-H-Valenzschwingung bei $1900 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$.



Schema 23: Darstellung von Bisphosphan(η^5 -cyclopentadienyl)hydrido-eisen(II)-Komplexen

Von Interesse ist die Korrelation von Ringgröße $\langle C_n P_2 \text{Metall} \rangle$ und chemischer Verschiebung der Phosphoratome in Übergangsmetallkomplexen mit chelatisierenden Bisphosphanen. Die bisherigen Untersuchungen haben nämlich gezeigt, daß die Komplexierungsshift Δ (Differenz der chemischen Verschiebung zwischen freiem und komplexiertem Phosphan) zumeist in charakteristischer Weise von der Ringgröße $\langle C_n P_2 \text{Metall} \rangle$ ($n = 1,2,3,\dots$) abhängen⁶¹). Daher wird an dieser Stelle auf die Komplexierungsshifts Δ der Bisphosphan(η^5 -cyclopentadienyl)hydrido-eisen(II)- und der Bisphosphan(η^5 -cyclohexadienyl)hydrido-eisen(II)-Komplexe (s. Kapitel 2.1) eingegangen. Betrachtet man die Komplexierungsshifts Δ der Phosphorsignale der Komplexe mit carbocyclischen Fünfringliganden **50**, **54** und **58** oder der Komplexe mit carbocyclischen Sechsringliganden **30**, **32** und **34**, so stellt man fest, daß diese jeweils dann am größten sind, wenn die Phosphoratome und die Brückenmethylenkohlenstoffatome des Chelatphosphans mit dem Eisenatom einen Fünfring bilden ($\Delta = 122.6$ ppm für $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{HFe(II)}$ (**54**); $\Delta = 109.4$ ppm für $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{HFe(II)}$ (**32**) (Tabelle 1).

Nr.	δ_F	δ_L	Δ	Nr.	δ_F	δ_L	Δ	R
58	-10.6	73.4	84.0	34	-10.6	58.5	69.1	1
54	9.0	131.6	122.6	32	9.0	118.4	109.4	2
50	1.3	83.4	82.1	30	1.3	71.3	70.0	3

Tabelle 1: $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ -NMR-Daten der Komplexe **50**, **54**, **58**, **30**, **32** und **34**

$$\Delta = \delta_L - \delta_F$$

δ_L = komplexiertes Phosphan

δ_F = freies Phosphan

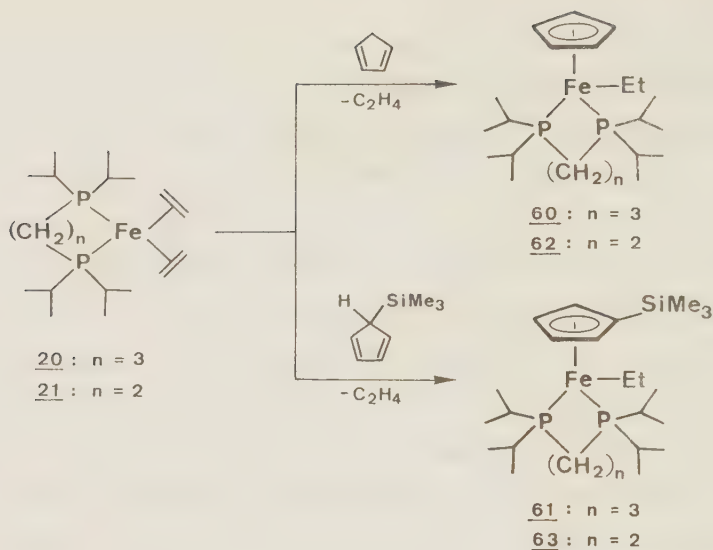
R = Ringgröße $\langle \text{FeP}_2\text{C}_n \rangle$

Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit Resultaten, die beispielsweise für Bisphosphan(η^3 -allyl)cobalt(I)-Verbindungen^{9d)} sowie für Bisphosphan(dialkyl)platin(II)-Komplexe (Alkyl = Me^{61,62,63)} oder Et^{61,64)} mit chelatisierenden Bisphosphanen erhalten wurden. Während allerdings sowohl bei den Allyl-Cobalt(I)-^{9d)} als auch bei den Cyclopentadienyl- und Cyclohexadienyl-Eisen(II)-Verbindungen (**50**, **54** und **58** bzw. **30**, **32** und **34**) die Komplexierungsshifts für Vier- und Sechsringe ($\langle \text{CoP}_2\text{C}_n \rangle$ bzw. $\langle \text{FeP}_2\text{C}_n \rangle$ für $n = 1$ und 3) jeweils in den gleichen Größenordnungen liegen, errechnet man für das DPPMPt(II)Me₂ (Vierring) mit $\Delta = -17.7$ ppm einen gegenüber dem entsprechenden Sechsring wesentlich kleineren Wert für Δ (Sechsring: $\Delta = +20.5$ ppm). Der Grund für den kleinen Δ -Wert ist der Hochfeld-Komplexierungsshift im Vierring (DPPM: $\delta = -22.7$ ppm; DPPMPt(II)Me₂: $\delta = -40.4$ ppm), der möglicherweise Folge der Ringspannung ist.

3.2 Synthese von Bisphosphan(η^5 -cyclopentadienyl)ethyleisen(II)-Komplexen durch Reaktion der Bisphosphanbis(η^2 -ethen)eisen(0)-Komplexe (**20**) und (**21**) mit CpH oder Cyclopentadienderivaten

Während die Umsetzung des Bisphosphanbis(η^2 -ethen)eisen(0)-Komplexes **20** mit Inden unter Freisetzung der beiden Ethenliganden zum Bisphosphan(η^5 -indenyl)hydrido-eisen(II)-Komplex **51** führt, reagieren **20** und **21** mit CpH oder CpSiMe₃H unter Abspaltung von nur einem Äquivalent Ethen zu Bisphosphan(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)-Komplexen mit am Eisen gebundener Ethylgruppe. Daß die Reaktion auf dieser Stufe stehen bleibt und nicht erst, wie für den Sechsringliganden beobachtet (Kapitel 2.2), mit der Knüpfung einer C-C-Bindung zwischen einem Ringkohlenstoffatom und der Ethylgruppe sowie der Ausbildung einer Fe-H-Bindung endet, liegt einfach daran, daß dem Fünfringligand ein sp³-Kohlenstoff mit einem *endo*-H-Atom fehlt.

Aus Schema 24 geht hervor, welche Verbindungen aus DPrⁱPP(η^2 -C₂H₄)₂Fe(0) (**20**) und DPrⁱPE(η^2 -C₂H₄)₂Fe(0) (**21**) und Cyclopentadienen dargestellt werden konnten.



Schema 24: Darstellung von Bisphosphan(η^5 -cyclopentadienyl)ethyleisen(II)-Komplexen

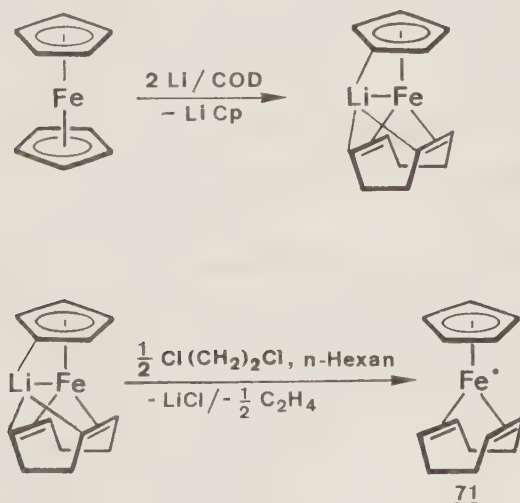
4. Organoeisen(I)- und Organoeisen(II)-Komplexe ausgehend von Lithium(η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -cycloocta-1,5-dien)eisen(0)

4.1 Darstellung von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -cycloocta-1,5-dien)eisen(I) (71)

Der reduktive Teilabbau des Ferrocens mit Lithium in Gegenwart von Cycloocta-1,5-dien führt in THF nach L. SCHIEFERSTEIN und K. JONAS^{9b,c,16b,d,e,19}) zu $(\text{THF})_X\text{Li}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Fe}(0)$, das aus einer Ether/TMEDA-Mischung bei 20°C als $\text{TMEDALi}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Fe}(0)$ kristallisiert. Das LiCp bleibt als TMEDALiCp in Ether gelöst, so daß der Li-Fe-Komplex unmittelbar rein anfällt. Führt man den Teilabbau nicht in THF, sondern in DME als Lösungsmittel durch, so resultiert nach Abfiltrieren vom unverbrauchten Lithiumsand eine klare orange Lösung, aus der bei -30°C $(\text{DME})_X\text{Li}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Fe}(0)$ auskristallisiert. Wiederum bleibt also das LiCp in Lösung. Nach Trocknen der Li-Fe-Verbindung im ÖV bei 20°C

resultiert ein pulverförmiges Produkt der Zusammensetzung $\text{DMELiCpCODFe}(0)$.

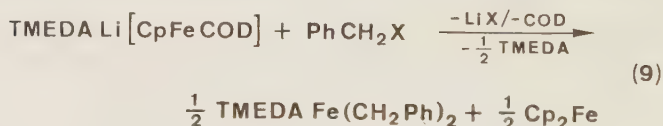
Die Delithierung beider Li-Fe-Komplexe mit Tritylchlorid liefert den 17e-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Fe}(\text{I})^{9\text{b},\text{c},16\text{b},\text{d},\text{e},19,65)}$ (71). Außerdem entstehen zwangsläufig LiCl sowie das Triphenylmethyldimere, dessen quantitative Abtrennung von der Eisen(I)-Verbindung wegen ähnlicher Löslichkeitseigenschaften Schwierigkeiten bereitet. Vorteilhafter ist es daher, wie wir unlängst fanden, als Delithierungsreagenz 1,2-Dichlorethan zu verwenden, weil dieser chlorierte Kohlenwasserstoff gemäß Schema 25 in Ethen überführt wird.



Schema 25: Reduktiver Abbau des Ferrocens zum $\text{Li}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Fe}(0)$ und Oxidation der Li-Fe-Komplexe mit 1,2-Dichlorethan zu $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Fe}(\text{I})$ (71)

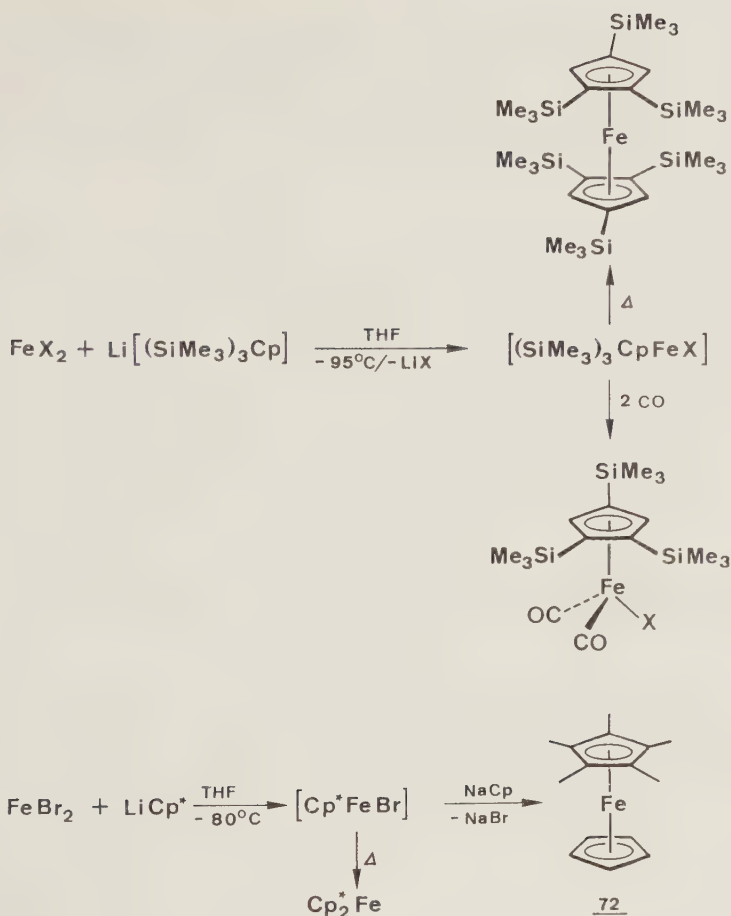
Interessant ist in diesem Zusammenhang eine kürzlich veröffentlichte Arbeit von A. SEN et al.⁽⁶⁶⁾, in der über die Reaktion von $\text{TMEDALiCpCODFe}(0)$ mit Benzylchlorid

berichtet wird. Im Unterschied zu den bereits beschriebenen Delithiierungsreaktionen mit Triphenylmethylchlorid oder 1,2-Dichlorethan, wobei eine Oxidation des LiCpCODFe(0) zum CpCODFe(I) eintritt, führt diese Umsetzung unter Freisetzung des Diens und Bildung von LiCl zur Disproportionierung des Li-Fe-Komplexes in $\text{TMEDA(PhCH}_2)_2\text{Fe(II)}$ und Ferrocen (Gl. (9)).



4.2 Überführung von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-1,5-cyclooctadien})\text{eisen(I)}$ (71) mit I_2 zu $\text{Cyclopentadienyleisen(II)iodid(THF)}_x$ (70)

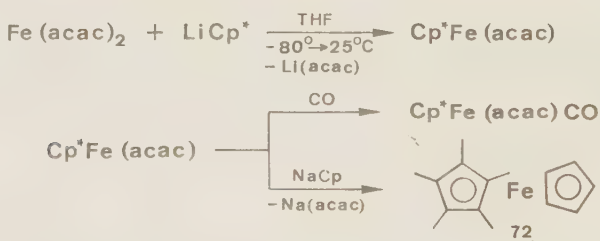
In jüngster Zeit sind einige Veröffentlichungen erschienen, in denen über die Darstellung von Eisen(II)-Halbsandwich-Komplexen des Typs $\text{Cp}'\text{Fe(II)X}$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_2\text{-1,2,4-(SiMe}_3)_3$ $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$; $\text{Cp}' = \text{Cp}^*$, $\text{X} = \text{Br}$) berichtet wird. Durch Reaktion von wasserfreiem Fe(II)X_2 ($\text{X} = \text{Cl, Br oder I}$) mit $\text{Li(C}_5\text{H}_2\text{-1,2,4-(SiMe}_3)_3)^{67)}$ bei -95°C in THF oder von FeBr_2 mit $\text{LiCp}^{*68)}$ in DME bei -80°C jeweils im Molverhältnis von 1 : 1 entstehen braune Lösungen. Wird in diese Lösungen CO eingeleitet, lassen sich nach Aufarbeitung Carbonyl-Komplexe der Zusammensetzung $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{XFe(II)}$ (Cp' und X s. o.) isolieren. Durch Zugabe von NaCp zu einer Lösung von $\{\text{Cp}^*\text{FeBr}\}$ in DME erhält man ein Produktgemisch bestehend aus Cp^*_2Fe , Cp^*CpFe und Cp_2Fe im Verhältnis von 1 : 3 : 4 (Schema 26). Läßt man die braunen Reaktionslösungen auf Raumtemperatur erwärmen, entstehen die entsprechenden Ferrocenderivate $\text{Cp}'_2\text{Fe}$. Über weitere eisenhaltige Reaktionsprodukte, wie durch Disproportionierung gebildetes FeX_2 , wird nichts gesagt.



Schema 26: Darstellung und Reaktionen von $\text{Cp}'\text{Fe(II)X}$ ($\text{Cp}' = 1,2,4\text{-(SiMe}_3)_3\text{-C}_5\text{H}_2$, $\text{X} = \text{Cl, Br oder I}$; $\text{Cp}' = \text{Cp}^*$, $\text{X} = \text{Br}$)^{55,56}

Zur Darstellung von Eisen-Halbsandwichkomplexen des Typs $\text{Cp}^*\text{Fe(II)X}$ kann auch anstelle von Eisen(II)halogeniden ein Eisen(II)-Komplex mit organischen Liganden als Edukt dienen. So ist es möglich ausgehend vom Fe(II)(acac)_2 durch metathetischen Austausch von Liganden $\text{Cp}^*\text{Fe(II)(acac)}$ ⁶⁹ zu synthetisieren, wenn das Edukt mit

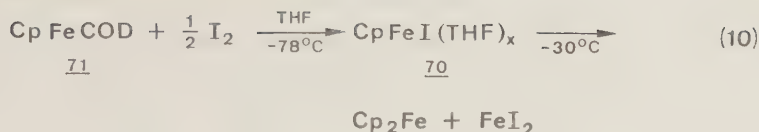
NaCp* zur Reaktion gebracht wird. In Schema 27 sind Reaktionen beschrieben, die dieser in Lösung bei Raumtemperatur stabile Komplex eingeht und die zu seiner Charakterisierung dienen. Seine thermische Stabilität rührt mit Sicherheit daher, daß der Acetylacetonatrest im Unterschied zu den Halogenidliganden in Cp*Fe(II)X als Chelatligand fungiert.



Schema 27: Darstellung und Reaktionen von Cp*Fe(II)(acac)⁵⁷⁾

Außerdem fällt auf, daß in zur Synthese von Cp*Fe(II)X-Verbindungen ohne Ausnahme die abschirmende Wirkung von sterisch anspruchsvollen Fünfringliganden ausgenutzt wird. In keinem Fall wird berichtet, daß aus Eisen(II)halogeniden oder Fe(II)(acac)₂ und LiCp CpFe(II)X-Komplexe (X = Cl, Br, I oder acac) hergestellt werden können.

Demgegenüber fand man in unserer Arbeitsgruppe schon vor etwa 10 Jahren, daß durch Reaktion von CpCODFe(I) (71) und Iod in THF bei -78°C ein Reaktionsgemisch entsteht, in dem thermolabiles CpFe(II)I(THF)^{11b)} (70) (Gl. (10)) durch Folgereaktionen nachgewiesen werden konnte (s. Kap. 4.3). Andererseits waren Versuche, das Cyclopentadienyleisen(II)iodid(THF)_x (70) in einer einstufigen Synthese durch Reaktion von Li(η⁵-C₅H₅)(η⁴-C₈H₁₂)Fe(0) und I₂ im Molverhältnis 1 : 1 herzustellen, ohne Erfolg. Bei einer Temperatur von -30°C geht 70 in einer schnellen Disproportionierungsreaktion in Fe(II)I₂ und Ferrocen über (Gl. (10))^{19a)}.



Leider gelang es nicht, die exakte Struktur von **70** durch Röntgenstrukturanalyse aufzuklären, weil die Verbindung nicht in kristalliner Form anfällt. Es ist aber möglich, **70** als graues Pulver zu isolieren, wenn man eine gesättigte Lösung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Fe(I)}$ (**71**) in THF zusammen mit festem **71** unter Rühren bei -78°C mit I_2 im Molverhältnis 1 : 1 umsetzt und nach beendeter Reaktion das Präzipitat bei -78°C abfiltriert, mit Ether wäscht und im HV trocknet. Die Elementaranalyse des so gewonnenen Produktes stimmt mit dem erwarteten Eisen/Iod-Verhältnis von 1 : 1 überein. Mit den gefundenen Werten für Eisen (15.42 %) und Iod (34.86 %) berechnet sich für **70** ein Molekulargewicht von $363.71 \text{ g mol}^{-1}$, d. h. es ist ein THF-Anteil von 1.6 THF pro Formeleinheit anzunehmen.

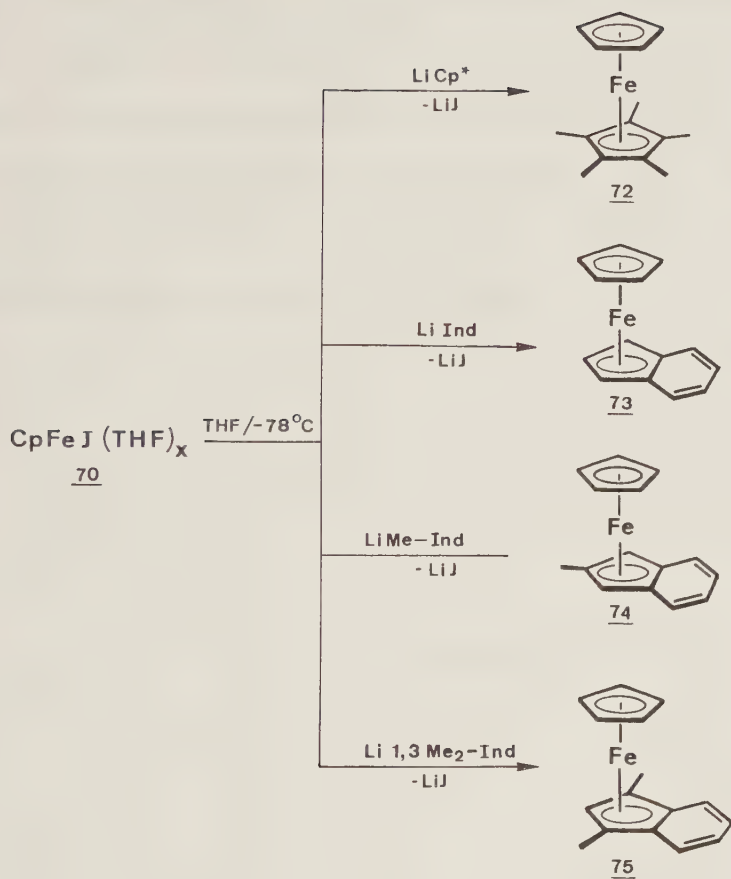
4.3 Synthesen von Ferrocenderivaten mit verschiedenen Fünfringliganden aus Cyclopentadienyleisen(II)iodid(THF)_x (**70**) und Lithiumcyclopentadienylderivaten

Es ist bekannt, daß ausgehend vom Ferrocen oder dem reaktiveren Bisindenyleisen(II) eine Vielzahl von Ferrocenderivaten hergestellt werden kann. Zur Darstellung dieser Derivate sind zwei grundsätzlich verschiedenen Reaktionswege zu unterscheiden. Zur ersten Gruppe gehören diejenigen Reaktionen, die das Ferrocen durch elektrophile Substitutionsreaktionen wie Friedel-Crafts-Acylierung, Sulfurierung und Mercurierung oder auch durch Metallierung mit lithiumorganischen Reagenzien, in Ferrocenderivate überführen⁷⁰⁾. Kennzeichnendes Merkmal für diese Reaktionen ist der Erhalt der Bindungsbeziehung zwischen dem Eisenatom und beiden Fünfringliganden. Zur zweiten Gruppe sind alle Reaktionen zu zählen, bei denen die Bindungsbeziehung zwischen dem Übergangsmetall und einem oder beiden cyclischen Liganden aufgehoben wird. So kann

das $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^5\text{-indenyl})\text{Eisen(II)}^{71,72})$ durch metathetischen Austausch eines Indenylliganden im Bisindenyleisen(II) durch einen Cyclopentadienylliganden synthetisiert werden, indem man $\text{Ind}_2\text{Fe(II)}$ mit LiCp in THF umsetzt⁷¹⁾. Metathetische Austauschreaktionen von Ringliganden sind allerdings auf das reaktivere $\text{Ind}_2\text{Fe(II)}$ beschränkt. Außerdem erhält man auf diesem Wege z. B. das CpIndFe(II) in nur geringer Ausbeute (4 %).

Von Nachteil für beide Synthesemethoden ist, daß oftmals Gemische von Verbindungen mit gleichen und verschiedenartigen Fünfringliganden entstehen.

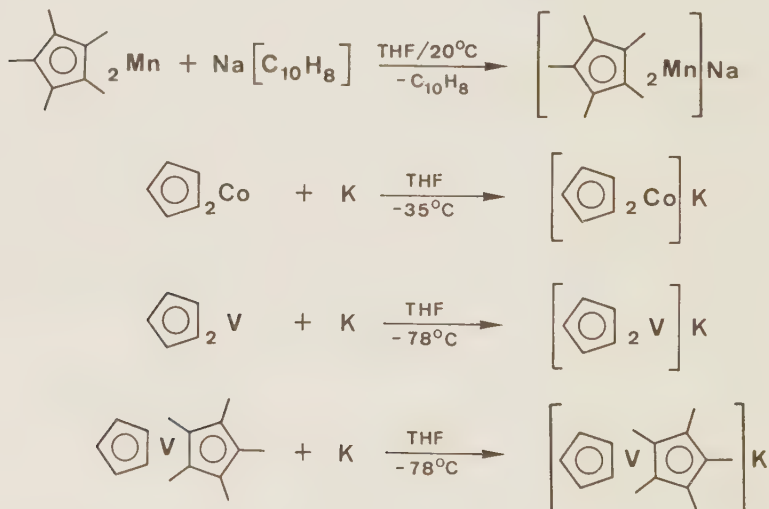
Wie sich herausgestellt hat, eignet sich gerade **70** hervorragend als Ausgangsstoff für die Synthese von Ferrocenderivaten mit zwei verschiedenen Fünfringliganden. Experimentell geht man so vor, daß man eine gesättigte Lösung von **70**, die man sich durch Reaktion von **71** mit Iod in THF bei -78°C bereitet, vorlegt und diese mit LiCp*, LiInd, Li(Ind-2-Me) oder Li(Ind-1,3-Me₂)⁷³⁾ in fester Form versetzt. Die gewünschten Produkte werden in Ausbeuten von 60 % und mehr erhalten (Schema 28). Ferrocen und $\text{Cp}'_2\text{Fe(II)}$ ($\text{Cp}' = \text{Cp}^*, \text{Ind}, \text{Ind-2-Me}, \text{Ind-1,3-Me}_2$) entstehen in nur geringer Menge.



Schema 28: Synthese von Ferrocenderivaten mit verschiedenen Fünfringliganden

5. Chemische und elektrochemische Reduktion von Bis(η^5 -indenyl)eisen(II) (110) und Bis(η^5 -2-methylindenyl)eisen(II) (111) zu den entsprechenden Dianionen

Seit fast einem Jahrzehnt ist bekannt, daß bestimmte Sandwichverbindungen, die zwei Fünfrigliganden enthalten, mit Alkalimetallen zu isolierbaren 1 : 1 Addukten reagieren. Während das Monoanion des Decamethylmanganocens⁷⁴⁾ als 18e-Spezies bei 20°C stabil ist, können die Monoalkalimetall-Addukte von Cobaltocen^{9b,c,16b-e)}, Vanadocen^{9b,c,75)} und Pentamethylvanadocen^{20b)} nur bei tiefer Temperatur isoliert werden (Schema 29).



Schema 29: Reduktion von Metallocenen und Metallocenderivaten mit Alkalimetall

Zusätzlich konnte man für die Metallocene mit Ni^{76,77,80)}, Co^{78,80)}, Fe^{79,80)}, Cr^{76,77,80)} und V^{77,80)} die reversible Einelektronenreduktion zum Monoanion durch Cyclovoltammetrie nachweisen.

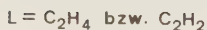
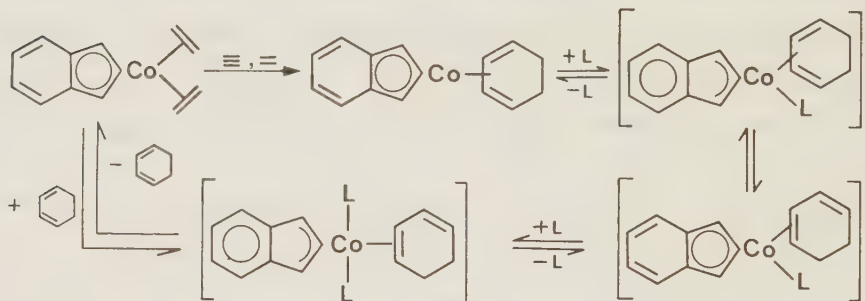
Es sei darauf hingewiesen, daß die elektrochemische Reduktion des Ferrocens zum

Monoanion, die bei $\sim -2,67$ V vs. $\text{NH}_2\text{-E}$ erfolgt, mit großen experimentellen Schwierigkeiten verbunden war, weil die Reversibilität nur bei tiefer Temperatur (-35°C und darunter) beobachtet wird⁷⁹⁾. Das elektrochemisch gemessene Reduktionspotential von Cp_2Fe ist verglichen mit denen der Alkalimetalle Lithium und Kalium um $\sim 0,3$ V positiver: ($\text{Li}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}$: $-3,045$ V; $\text{K}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}$: $-2,924$ V)⁸¹⁾; verglichen mit dem Reduktionspotential des Natriums ist das von Cp_2Fe dagegen nur um $0,06$ V positiver: ($\text{Na}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}$: $-2,711$ V)⁸¹⁾.

Die bemerkenswerte Resistenz des Ferrocens gegenüber der Einelektronen-Reduktion wie auch umgekehrt die ausgesprochen große Bildungstendenz des Cp^*_2Mn -Anions, das bereits bei $-0,56$ V durch elektrochemische Reduktion aus Cp^*_2Mn erhalten wird^{74b,80)}, beruht auf der besonderen Stabilität der d^6 -Elektronenkonfiguration in Metallocenen⁷⁷⁾. Die gleiche Elektronenkonfiguration haben die Metallatome in den Kationen $\text{Cp}_2\text{Ni}^{+ + 77,80,82)}$ und $\text{Cp}_2\text{Co}^{+ 78c,80)}$. Beide Kationen können durch elektrochemische Oxidation der betreffenden Neutralkomplexe generiert werden.

Durch viele Beispiele ist belegt, daß mit dem Ersatz eines Cyclopentadienylliganden durch einen Indenylliganden eine Reaktivitätssteigerung von metallorganischen Verbindungen einhergeht. Dieser Befund, den man mit dem Begriff *Indenyleffekt*⁸³⁾ umschreibt, wird z. B. durch die unterschiedliche Reaktivität von $\text{Cp}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Co(I)}^{55)}$ (8) und $\text{Ind}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Co(I)}^{9b,84)}$ in Bezug auf die Cobalt-katalysierte Synthese von Cyclohexa-1,3-dienen und seinen Derivaten aus Monoolefinen und Ethin gestützt^{9b)}. Während am Cyclopentadienyl-Co-Rumpf in einer stöchiometrischen Reaktion aus zwei Moleküle Ethin und ein Molekül Olefin ein am Cobalt koordiniertes Cyclohexa-1,3-dien entsteht, gelingt mit dem Indenyl-Co-Komplex bei 100°C die katalytische Darstellung des Diens. Daß $\text{Ind}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Co(I)}^{9b,84)}$ als Katalysatorvorstufe für die Cyclohexadien-Synthese verwendet werden kann, beruht höchstwahrscheinlich darauf, daß der anellierte Sechsring einen Wechsel der Haptizität (Ringslippage⁸⁵⁾) des am Cobalt koordinierten Fünfrings erleichtert, weil die η^3 -Koordination durch Ausbildung eines aromatischen 6π -Systems stabilisiert wird (vgl. auch Kapitel 6.1 Schema

34). Dadurch wird es nun wiederum den Substraten Olefin und Ethin möglich, das durch Cyclotrimerisation von Ethin und Olefin entstandene Cyclohexa-1,3-dien oder Derivat vom Cobalt zu verdrängen (Schema 30).



Schema 30: Verdrängung des Cyclohexa-1,3-diens oder seinen Derivaten durch Monoolefin oder Äthin bei der Cobalt-katalysierten Cyclohexadien-Synthese aus Monoolefinen und Äthin

Aufgrund dieser Erfahrungen war es naheliegend, die Cp-Liganden auch im Ferrocen durch Ind-Liganden zu ersetzen und zu prüfen, ob sich das Ind_2Fe (110) als Eddukt zur Synthese von Organo-Eisen-Komplexen auf dem Wege des reduktiven Teilabbaus mit Alkalimetall in Gegenwart von Olefinen eignet. Da jedoch Versuche zur Darstellung definierter Verbindungen fehlschlagen, schien es von Vorteil, zunächst das Verhalten des Ferrocenderivates gegenüber chemischen und elektrochemischen Reduktionsreaktionen zu studieren. Die elektrochemische Reduktion erbrachte ein erstaunliches Resultat:

Das Bisindenyleisen(II) läßt sich elektrochemisch nicht nur in dessen Monoanion überführen, sondern kann bei tiefer Temperatur in einer reversiblen Reaktion auch zum

Dianion reduziert werden.

Aus den Cyclovoltammogramm⁸⁶⁾ von **110** (Abbildung 6) geht hervor, daß bei Raumtemperatur lediglich der zum Monoanion führende Reduktionsschritt, der bereits bei $-0.16\text{ V v NH}_2\text{-E}$ erfolgt, reversibel ist (Abbildung 8). Die größere Stabilität des Monoanions, die sich im Vergleich zum Ferrocen anion in einer längeren Halbwertszeit äußert, ist vermutlich auf die Delokalisierung des Elektrons im Indenylliganden zurückzuführen. Abbildung 7 und 8 zeigen, daß bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ für **110** bzw. **111** beide Reduktionsschritte reversibel sind.

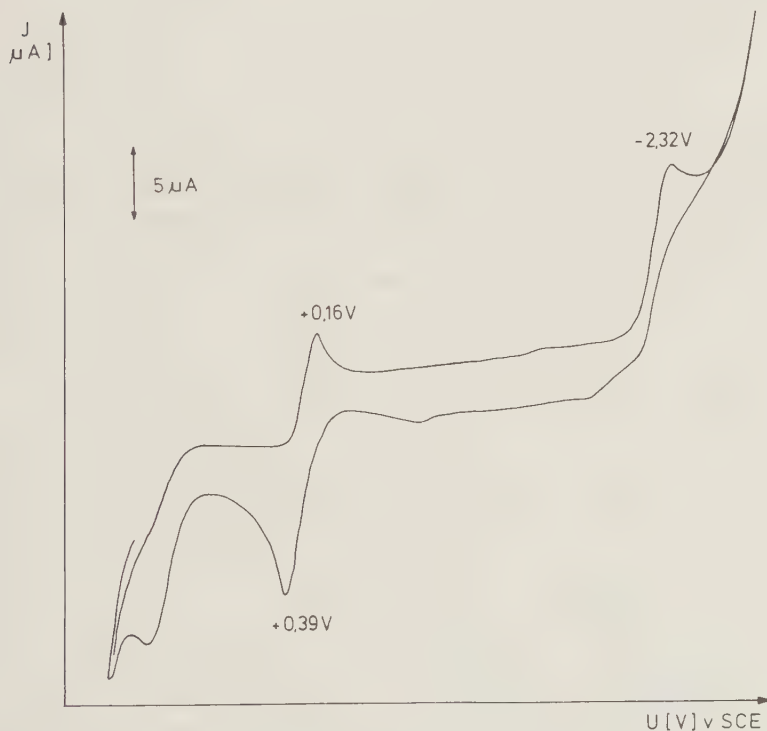


Abbildung 6: Cyclisches Voltammogramm von Ind_2Fe (**110**) ($1 \cdot 10^{-3}$ molar) bei 25°C in $0.1\text{ m [NBu}_4\text{][ClO}_4\text{]}/\text{THF}$; Abfahrsgeschwindigkeit $100\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

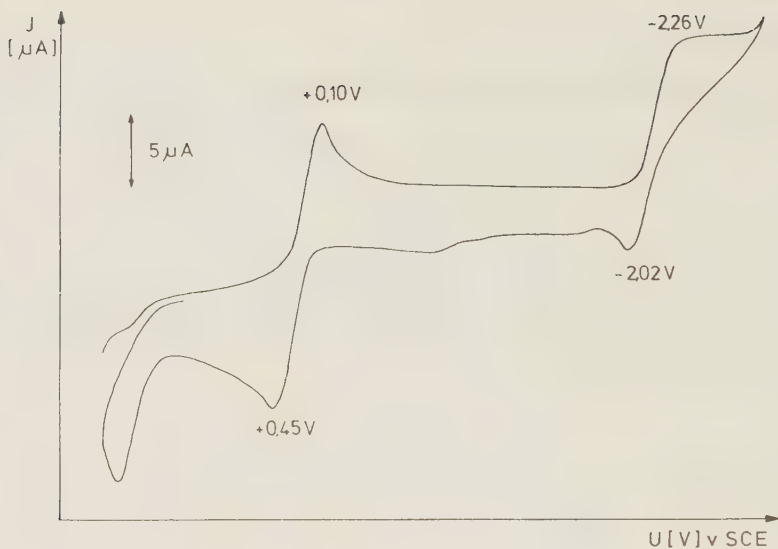


Abbildung 7: Cyclisches Voltammogramm von Ind_2Fe (**110**) ($1 \cdot 10^{-3}$ molar) bei -15°C in $0.1 \text{ m } [\text{NBu}_4][\text{ClO}_4]/\text{THF}$; Abfahrgeschwindigkeit $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

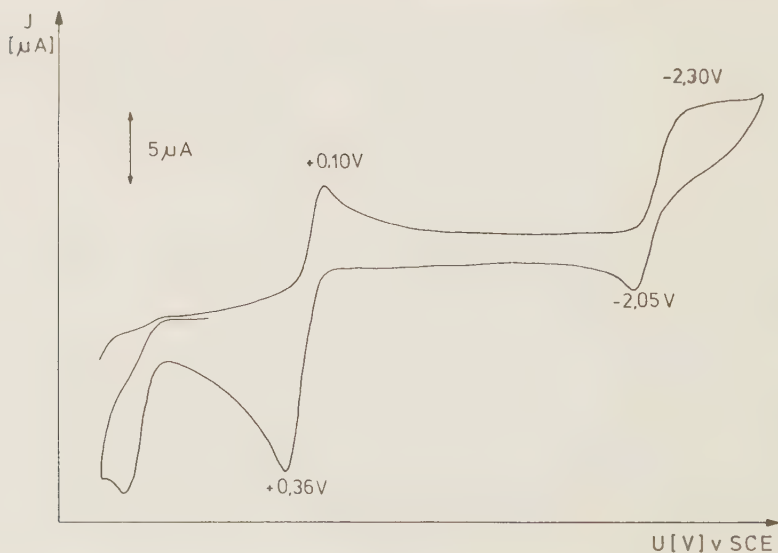
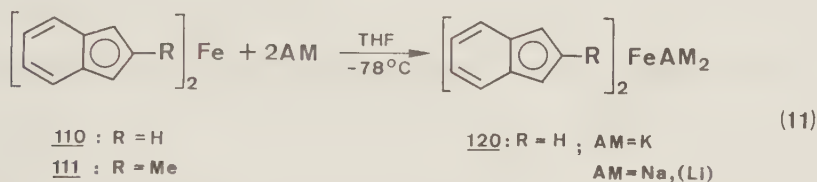


Abbildung 8: Cyclisches Voltammogramm von $(2\text{-Me-Ind})_2\text{Fe}$ (**111**) ($1 \cdot 10^{-3}$ molar) bei -15°C in $0.1 \text{ m } [\text{NBu}_4][\text{ClO}_4]/\text{THF}$; Abfahrgeschw. $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

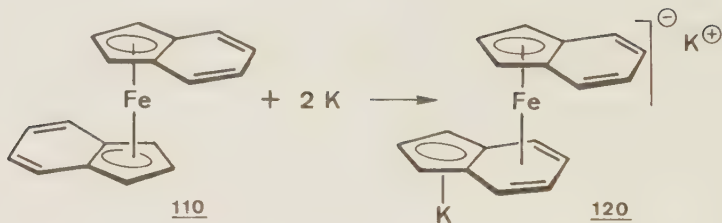
Die Überführung in das Dianion läßt sich auch auf chemischem Wege erreichen. Man setzt dazu Ind_2Fe (**110**) und $(2\text{-Me-Ind})_2\text{Fe}$ (**111**) in THF bei -78°C mit Na oder K um. Gravimetrisch konnte der Verbrauch des jeweils eingesetzten Alkalimetalls exakt zu zwei Mol pro Mol Eisen bestimmt werden, womit zum ersten Mal auch auf chemischem Wege die Überführung von Sandwichkomplexen in deren Dianionen gelang (Gl. (11)).



Neben der bereits erwähnten Ringslippage muß man jedoch in diesem Zusammenhang vermutlich noch einen weiteren Unterschied diskutieren, der zwischen dem Cp-Liganden und dem Ind-Liganden besteht. So kann das Metallatom die Bindungsbeziehung zum Fünfring des Indenylliganden lösen und auf den Sechsring desselben wandern. Einen solchen Vorgang bezeichnet man als haptotrope Umlagerung⁸⁷⁾.

Für das zweifach negativ geladene Bisindenyleisen (**110**) besteht also die Möglichkeit, durch haptotrope Umlagerung eine Stabilisierung des Dianions herbeizuführen. Das Ergebnis einer solchen Umlagerung wäre ein Komplex, dessen Struktur sich mit derjenigen von $[\text{Li}[(\eta^5\text{-Cp})(\eta^4\text{-COD})\text{Fe}(0)]]^{9c,16b,d,e,19)}$ vergleichen ließe. Der Indenylligand, der nicht mehr über den Fünfring, sondern dienartig über den Sechsring am Eisen koordiniert (Schema 31) wäre, würde die Stelle des COD-Liganden im Li-Fe-Komplex besetzen. Gleichzeitig entstünde im selben Indenylliganden des Dialkalimetalladduktes ein anelliertes Cp-Anion, das ein Kaliumkation als Gegenion erhielte. Den Cp-Liganden im Li-Fe-Komplex müßte man durch den η^5 -gebundene Indenylligand des Dianions ersetzen. Da es sich bei $[\text{K}(\eta^4\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Fe}]^-$ um ein Komplexanion handeln würde, benötigte man ein weiteres Kaliumkation zum Ladungsausgleich. Für Elektroneutralität gegenüber dem vergleichbaren Komplexanion $[(\eta^5\text{-Cp})(\eta^4\text{-COD})\text{Fe}(0)]^-$

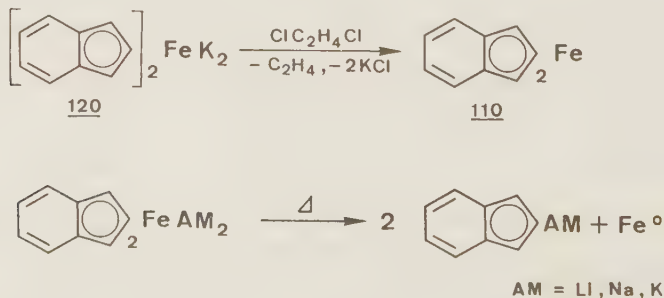
sorgt das Lithiumkation.



Schema 31: Mögliche Stabilisierung des Dianions von Ind_2Fe durch haptotrope Umlagerung⁷⁶⁾

Die chemischen Eigenschaften des jeweiligen Dialkalimetalladduktes zeigen einerseits das Verhalten eines Trägers von zwei Moläquivalenten Alkalimetall. So reagieren diese mit 1,2-Dichlorethan zum $\text{Ind}_2\text{Fe(II)}$ (110). Das Oxidationsmittel wird dabei in Ethen überführt (Schema 32).

Andererseits eignen sich die Dialkalimetall-Eisen(0)-Komplexe als Quellen für reaktives elementares Eisen⁸⁸⁾, denn der thermische Zerfall von $\text{AM}_2\text{Ind}_2\text{Fe(0)}$ ($\text{AM} = \text{Li}, \text{Na}$ oder K) in THF-Lösung liefert neben zwei Moläquivalenten AMInd metallisches Eisen, das im getrockneten Zustand pyrophor ist (Schema 32).



Schema 32: Reaktionen von Dialkalimetalladdukten des Bisindenyleisen(II) (110)

6. Teilabbau von Ferrocen mit Lithiumnaphthalinid

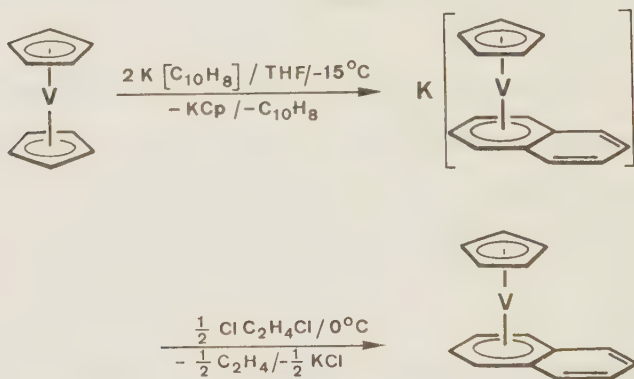
6.1 Darstellung von Lithium(η^4 -naphthalin)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(0) (80) durch Teilabbau von Ferrocen mit Lithiumnaphthalinid

Der reduktive Teil- oder Totalabbau von Metallocenen stellt heute eine leistungsfähige Synthesemethode dar, die sich durch milde Reaktionsbedingungen auszeichnet und mit deren Hilfe reaktive Organometallverbindungen hergestellt werden können, von denen die Mehrzahl auf anderen Wegen bisher nicht zugänglich ist. Mit Cobaltocen, Ferrocen oder Nickelocen als Ausgangsstoffen gelingt die Darstellung zahlreicher Olefin-Komplexe des Fe, Co und Ni, indem das entsprechende Metallocen mit Alkalimetall in Gegenwart von Olefinen wie Ethen oder COD umgesetzt wird^{9b,16,19}.

Unlängst gelang der erfolgreiche Einsatz dieses Synthesepinzips auch mit Vanadocen als Ausgangsstoff. Cp_2V reagiert mit 2 Mol Kaliumnaphthalinid unter Freisetzung von einem Mol Naphthalin zu $\text{K}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{V}(0)^{20}$ und KCp . Das Naphthalin hat bei dieser Synthese eine mehrfache Funktion. Es fungiert nicht nur als Alkalimetallträger bzw. Kohlenstoff-Nucleophil^{*)}, sondern im Produktkomplex auch als π -gebundener Übergangsmetall-Ligand. Es nimmt also beim reduktiven Teilabbau von Vanadocen zusätzlich noch die Stelle der Olefine ein, die sich als Komplexbildner beim reduktiven Abbau der Metallocene der späten Übergangsmetalle so hervorragend bewährt haben. Die Oxidation des Vanadium(0)-at-Komplexes mit einem halben Moläquivalent 1,2-Dichlorethan liefert $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{V}(\text{I})^{20}$, einen synthetisch

*) Nicht auszuschließen ist, daß der Austausch des Fünfringliganden gegen Naphthalin, der zum Zwischenprodukt $\text{Cp}(\text{C}_{10}\text{H}_8)\text{V}(\text{I})$ führt, nach Art einer metathetischen Reaktion verläuft, bei der also $\text{K}(\text{C}_{10}\text{H}_8)$ das Cp_2V als Kohlenstoff-Nucleophil angreift. Bei der Reduktion von $\text{Cp}(\text{C}_{10}\text{H}_8)\text{V}(\text{I})$ zu $\text{K}[\text{Cp}(\text{C}_{10}\text{H}_8)\text{V}(0)]$ fungiert jedenfalls $\text{K}(\text{C}_{10}\text{H}_8)$ als Quelle für lösliches Kalium.

wertvollen Halbsandwichkomplex, der wegen der leichten Verdrängbarkeit des Naphthalins als Quelle für CpV-Einheiten genutzt werden kann (Schema 33)²⁰⁾.



Schema 33: Synthese von $\text{K}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{V(0)}^{20)}$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{V(I)}^{20)}$

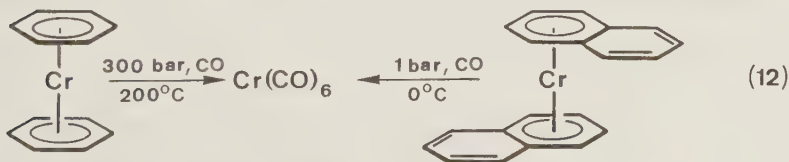
Das Naphthalin eignet sich ganz besonders aus drei Gründen als Synthesekomponente für die Darstellung reaktiver Metallkomplexe mit Metallen in niedrigen Oxidationsstufen:

Zum einen unterscheidet es sich von einkernigen Aromaten wie Benzol oder Toluol durch sein Redoxverhalten. Zwar kann das Benzol ebenfalls von Alkalimetall in THF oder DME zu $\text{C}_6\text{H}_6\cdot^-$ reduziert werden (s. auch Birch-Reduktion⁸⁹⁾), allerdings ist dieses ESR-spektroskopisch nachgewiesene Anionenradikal nur bei Temperaturen unterhalb von -20°C stabil⁹⁰⁾. Sehr viel leichter reduzieren als Benzol lassen sich die Oligophenyle⁹¹⁾: Biphenyl $E_{1/2} = -2.7 \text{ V}$; Terphenyl $E_{1/2} = -2.32 \text{ V}$; Quaterphenyl $E_{1/2} = -2.22 \text{ V}$. In der Reihe der kondensierten polycyclischen Aromaten beobachtet man ebenfalls, daß der Betrag der Reduktionspotentiale mit zunehmender Anzahl der Ringe abnimmt⁹²⁾: Naphthalin $E_{1/2} = -2.5 \text{ V}$; Anthracen $E_{1/2} = -1.96 \text{ V}$; Tetracen $E_{1/2} = -1.64 \text{ V}$; Pentacen $E_{1/2} = -1.36 \text{ V}$ (alle Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ wurden

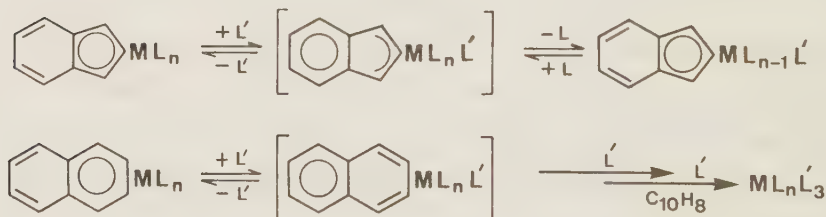
relativ zu einer gesättigten Kalomelelektrode gemessen). THF-Lösungen von Alkalimetallnaphthalinid sind bei Raumtemperatur über längere Zeit stabil, und z. B. von der diamagnetischen⁹³⁾ Dilithium-Aren-Verbindung (TMEDALi)₂C₁₀H₈ liegt schon seit längerer Zeit eine Röntgenstrukturanalyse⁹⁴⁾ vor (s. a. Kapitel 6.2.1).

Zum zweiten vermag Naphthalin sehr viel leichter Übergangsmetalle zu komplexieren als Benzol oder Toluol. Die größere Komplexbildungstendenz des zweikernigen Aromaten gegenüber der des einkernigen Arens beruht sicherlich zu einem guten Teil auf der Möglichkeit seines stufenweisen Eintritts in die Koordinationssphäre des Metalls, der gegenüber der stufenweisen Anbindung von Benzol erleichtert ist. Im Falle der Ankomplexierung von Naphthalin im Sinne einer η^2 - bzw. η^4 -Koordination entsteht im nicht komplexgebundenen benachbarten Ring ein kaum gestörtes aromatisches 6π -System. Das 6π -System des Benzols dagegen wird in eben dieser Situation stark gestört, ohne daß sich dabei ein neues 6π -Elektronen-System ausbilden könnte.

Nicht minder wichtig ist drittens die Tatsache, daß sich η^6 -gebundene Naphthalinliganden auch sehr viel leichter wieder verdrängen lassen als komplexgebundenes Benzol. Sehr drastisch zeigt sich dies zum Beispiel in der unterschiedlichen Reaktivität von $(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)_2\text{Cr}(0)$ und $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}(0)$ gegenüber CO. Während beide Naphthalinliganden schon bei 0°C und Normaldruck freigesetzt werden⁹⁵⁾, lassen sich die Benzoliganden erst bei 200°C und einem CO-Druck von 300 bar mit ausreichender Geschwindigkeit verdrängen^{44a,96)} (Gl. (12)).



Die Erklärung hierfür ergibt sich aus dem Energiegewinn, der im Falle der Naphthalinverdrängung durch Rearomatisierung des nicht komplexierten Ringes beim Wechsel der Haptizität von η^6 nach η^4 resultiert. So vergleichbar also die elektronischen Gründe für die erhöhte Reaktivität von Komplexen mit Naphthalinliganden einerseits und Komplexen mit Indenyliganden (s. Kapitel 5.) andererseits auch sind, so unterschiedlich sind sie in ihrer Auswirkung (Schema 34). Während beim Indenyleffekt der Indenylligand die Coliganden bezüglich Substitutionsreaktionen labilisiert, sind es beim Naphthalineffekt die besonderen elektronischen Gegebenheiten im Arenliganden, die dafür sorgen, daß dieser selbst leicht verdrängt werden kann⁴³⁾.



Schema 34: Vergleich von Indenyl- und Naphthalin-Effekt (M = Übergangsmetall)

Die eingangs dieses Kapitels erwähnte Reaktion von Vanadocen ($E_{1/2} = -2.74$ V vs. SCE^{77,80)} mit $\text{K}(\text{C}_{10}\text{H}_8)$ (Schema 33) läuft wie die entsprechende Reaktion von Lithiumnaphthalinid mit Chromocen ($E_{1/2} = -2.30$ V vs. SCE^{76,77,80)} als übergangsmetallhaltiger Ausgangsstoff schon bei tiefer Temperatur (-15°C) mit ausreichender Geschwindigkeit ab.

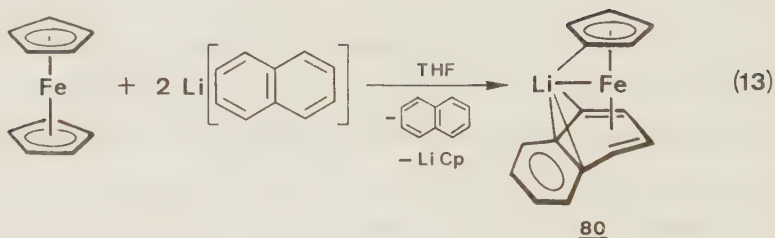
Das als außerordentlich stabil bekannte Ferrocen ($E_{1/2} = -2.93$ V vs. SCE^{79,80)}) verhält sich da etwas anders. Wie wir feststellen konnten, bedarf es zum reduktiven Teillabbau von Ferrocen mit $\text{Li}(\text{C}_{10}\text{H}_8)$ selbst bei Raumtemperatur noch Reaktionszeiten von 10-15 Stunden. Dieser Befund könnte damit im Zusammenhang stehen, daß

der Teilabbau beider Metallocene auf verschiedenen Reaktionswegen erfolgt. Anders als Vanadocen, von dem bekannt ist, daß es metathetischen Austauschreaktionen zugänglich ist (vgl. Reaktionen von Cp_2V mit Lithiumphenyl⁹⁷, Lithiumbenzylamin⁹⁸) oder Lithiumallyl^{9c,75,99}; s. auch Fußnote auf Seite 57), wird Ferrocen von Lithiumorganylen (z. B. BuLi) unter Erhalt der Eisen-Cp-Bindung an einem oder beiden Fünfringen lithiiert¹⁰⁰). Daher besteht wahrscheinlich der erste Reaktionsschritt der Umsetzung von Ferrocen mit $\text{Li}(\text{C}_{10}\text{H}_8)$ in dessen Reduktion zum $\text{Li}(\text{Cp}_2\text{Fe})$. Aus dem Lithiumaddukt verdrängt das Naphthalin sodann LiCp , wobei der 17e-Komplex $\text{Cp}(\text{C}_{10}\text{H}_8)\text{Fe}(\text{I})$ entsteht. Dieser wird von $\text{Li}(\text{C}_{10}\text{H}_8)$ schnell zum $\text{Li}[\text{Cp}(\text{C}_{10}\text{H}_8)\text{Fe}(0)]$ reduziert.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß die Reaktion von Cp_2Fe mit Lithiummetall in THF in Gegenwart von COD bei -50°C bereits nach 5 h beendet ist^{19a,b}). Für den Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten der Umsetzungen von Cp_2Fe mit $\text{Li}(\text{C}_{10}\text{H}_8)$ einerseits und Cp_2Fe mit Li in Gegenwart von COD andererseits können vermutlich zwei Gründe angeführt werden, wenn man davon ausgeht, daß der Teilabbau in beiden Fällen auf vergleichbaren Reaktionswegen erfolgt. Zum einen ist das Lithiumnaphthalinid gegenüber metallischem Lithium in seiner Reduktionskraft thermodynamisch *gebremst*. Zum anderen kann der Fünfringligand leichter vom Dien COD als LiCp verdrängt werden als von Naphthalin, das weniger ein Dien ist als vielmehr ein Aromat.

Zur Darstellung des neuen Komplexes $\text{Li}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Fe}(0)$ (**80**) geht man experimentell in der Weise vor, daß man zu einer tiefgrünen Lösung von Lithiumnaphthalinid in THF bei -15°C Ferrocen gibt und die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur kommen läßt. Innerhalb von 15 Stunden tritt allmählich ein Farbumschlag nach rotbraun ein. Abziehen des Tetrahydrofurans liefert einen festen rotbraunen Rückstand. Die Extraktion dieses Rückstandes mit Toluol führt nach Abtrennen von festem LiCp durch Filtration zu einer toluolischen Lösung von **80**, aus der der Li-Fe-Komplex **80** bei -30°C auskristallisiert. Die Verbindung fällt in ~60

%iger Ausbeute an (Gl. (13)).



Der quantitativen gaschromatographischen Analyse der flüchtigen Methanolyseprodukte zufolge befinden sich zwei Moleküle THF in einem Molekül **80**. Mit zwei Moläquivalenten Kohlenmonoxid reagiert **80** unter Verdrängung des Naphthalins. Führt man die Reaktion in Toluol durch, lassen sich im Kondensat gaschromatographisch zwei Mol THF und annähernd ein Mol Naphthalin pro Mol **80** nachweisen. Das erwartete Produkt, der bereits in der Literatur beschriebene Carbonylkomplex $\text{TMEDALi}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(0)^{19a}$, konnte jedoch nicht isoliert werden.

Die ^{13}C -NMR-Daten sprechen für einen Komplex der Symmetrie C_s mit einem η^5 -gebundenen Cp-Liganden und einen Arenliganden, der dienartig η^4 koordiniert ist. Denn zwei Signale des bicyclischen Liganden sind verglichen mit den Signallagen der entsprechenden C-Atome im freien Naphthalin zu hohem Feld verschoben (C(1): 71.9 ppm; C(1) von C_{10}H_8 : 125.9 ppm und C(2): 39.1 ppm; C(2) von C_{10}H_8 : 128.0 ppm). Die Verschiebungen der C-Atome, die nicht am Eisen gebunden sind, liegen in einem für Aromaten typischen Bereich bei tiefem Feld (C(3) von C_{10}H_8 : 133.6 ppm; C(3): 150.54 ppm; C(4): 120.71 ppm; C(5): 120.94 ppm).

Die Anordnung der organischen Liganden um das Eisenatom und die Position des Lithiumatoms im kristallographisch allgemein liegenden Komplex **80** geht aus der Kristallstrukturanalyse hervor (Abbildung 9).

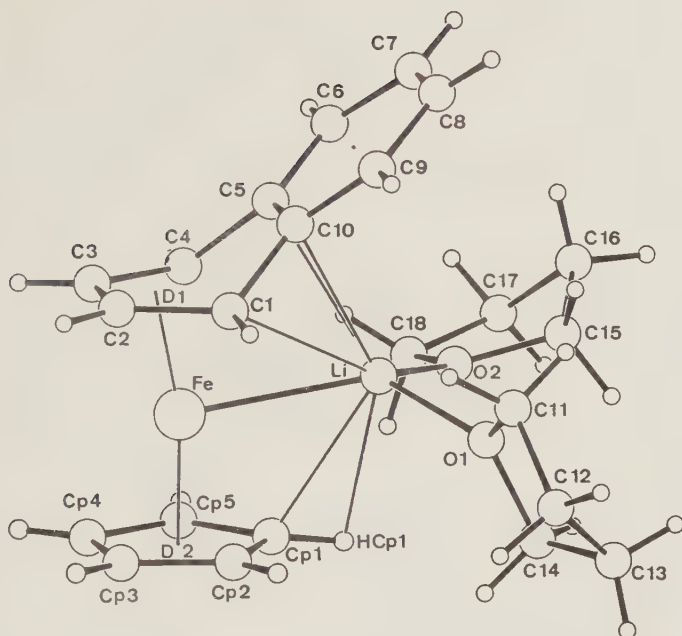


Abbildung 9: Struktur von $(\text{THF})_2\text{Li}(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(0)$ (**80**) im Kristall

Der Naphthalinligand ist an der Verbindungslinie C(1)-C(4) gefaltet, so daß die C-Atome in zwei Ebenen liegen, deren Interplanarwinkel $139,8^\circ$ beträgt (Abbildung 10). In der einen Ebene liegen die C-Atome C(5) bis C(10), in der anderen befinden sich die C-Atome C(1) bis C(4), die denjenigen Teil des Naphthalinliganden aufbauen, der dienartig am Eisenatom koordiniert ist (Abstände: $\text{Fe-C}(1) = 2,094(1) \text{ \AA}$, $\text{Fe-C}(2) = 1,982(1) \text{ \AA}$, $\text{Fe-C}(3) = 1,981(1) \text{ \AA}$, $\text{Fe-C}(4) = 2,090(1) \text{ \AA}$).

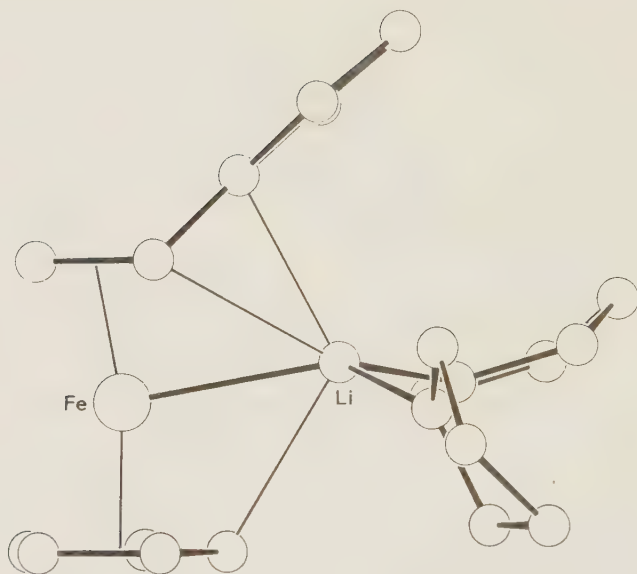


Abbildung 10: Faltung des Naphthalinliganden in $(\text{THF})_2\text{Li}(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(0)$ (80)

In anderen strukturell aufgeklärten Verbindungen mit η^4 -gebundenen Arenliganden werden ähnliche Interplanarwinkel gefunden:

132.1°	für	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_6(\text{CF}_3)_6)\text{Rh}(\text{I})^{101}$,
142.6°	für	$3,\alpha\text{-}\eta^8\text{-Dimethylstyrolbis}((\text{tricarbonyl})\text{eisen}(0))^{102}$,
137.2°	für	$(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^4\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(0)^{103}$,
138.0°	für	$(\text{C}_9\text{H}_7\text{F}_6\text{O}_2)(\eta^4\text{-C}_6(\text{CF}_3)_6)\text{Rh}(\text{I})^{104}$,
137.0°	für	$(\eta^4\text{-C}_6\text{Me}_4(\text{CF}_3)_2)(\text{CO})_3\text{Fe}(0)^{105}$,
137.0°	für	$(\text{DMPE})_2(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Ta}(\text{I})\text{X}^{39}$ X = Cl, Br, I, H, CH_3
138.1°	für	$(\eta^6\text{-1,3,5-Me}_3\text{-C}_6\text{H}_3)(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Ru}(0)^{40}$,
138.5°	für	$(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^4\text{-C}_{10}\text{Me}_8)\text{Ru}(0)^{41}$
und		
147.8°	für	den Zweikernkomplex
		$\text{DPr}^i\text{PPHCo}(\text{I})(\mu, \eta^4, \eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{I})^{106}$.

Die Abstände zwischen dem Übergangsmetall und den nicht gebundenen Brückenkohlenstoffatomen des bicyclischen Liganden betragen: $\text{Fe-C}(5) = 2.940(1) \text{ \AA}$ und

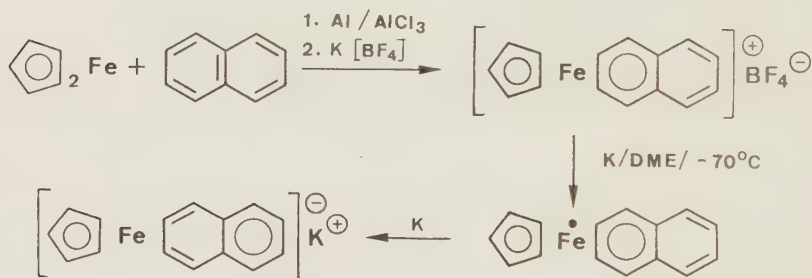
$\text{Fe-C}(10) = 2.950(1) \text{ \AA}$. Ähnliche Werte findet man für die entsprechenden Distanzen in anderen Aren-Komplexen: z. B. $2.987(4) \text{ \AA}$ bzw. $3.023(4) \text{ \AA}$ in $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^4\text{-C}_{10}\text{Me}_8)\text{Ru}(0)^{41)}$, $3.010(18) \text{ \AA}$ bzw. $3.052(18) \text{ \AA}$ in $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_6(\text{CF}_3)_6)\text{Rh}(\text{I})^{101)}$.

Es bietet sich ein Vergleich der Kristallstruktur von **80** mit den Olefin-Komplexen $\text{TMEDALi}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-COD})\text{Fe}(0)^{16c,19)}$ oder $\text{TMEDALi}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe}(0)^{16c,19)}$ an, welche wie **80** carbonylfreie η -Cyclopentadienyl-Eisen(0)-Komplexe sind. In allen drei Verbindungen liegen vergleichbare Fe-Li-Abstände vor. Im Falle des COD- und Ethen-Komplexes beträgt diese Bindungslänge $2.531 \text{ \AA}$, beim Naphthalin-Komplex **80** $2.539 \text{ \AA}$. Außerdem können in allen drei Komplexen bindende Wechselwirkungen zwischen dem Cyclopentadienylliganden und Lithium angenommen werden. Dessen räumliche Nähe zum jeweiligen Cp-Liganden verändert nämlich in allen Fällen die C-C-Abstände im Fünfring derart, daß die Formulierung erhöhter Doppelbindungsanteile im vom Lithium abgewandten Teil des Ringes gerechtfertigt erscheint. Während in den Lithium-Eisen-Olefin-Komplexen der Abstand zwischen Cp(3) und Cp(4) um immerhin $\sim 0.05 \text{ \AA}$ kürzer ist als alle anderen im Cp-Liganden, äußert sich die bindende Wechselwirkung zwischen Li und Cp(1) im Lithium-Eisen-Naphthalin-Komplex **80** darin, daß die drei Bindungslängen (Cp(2)-Cp(3), Cp(3)-Cp(4) und Cp(4)-Cp(5)) um jeweils $\sim 0.015 \text{ \AA}$ kürzer sind als die zwischen Cp(1)-Cp(2) und Cp(1)-Cp(5).

Besondere Aufmerksamkeit verdient auch die Anordnung des Lithiums zum Naphthalinliganden. Der kürzeste Abstand zwischen dem Lithiumatom und allen Kohlenstoffatomen des Bicyclus ist mit $2.395(2) \text{ \AA}$ die Bindungslänge zu C-Atom C(10). Der Abstand zum anderen Brückenkohlenstoffatom C(5) ist mit $2.602(2) \text{ \AA}$ deutlich länger. Beide C-Atome sind nicht an Eisen gebunden.

Erstmals erwähnt wurde das Cyclopentadienyl(naphthalin)eisen(0)-Anion von N. A. VOL'KENAU und Mitarbeitern¹⁰⁷⁾. Die Umsetzung des Cyclopentadienyl(naphthalin)eisen(II)-Kations¹⁰⁸⁾, das durch Reaktion von Ferrocen mit AlCl_3 , Aluminium und

Naphthalin unter reduzierenden Friedel-Crafts-Bedingungen dargestellt werden kann, mit Kalium in DME bei -70°C führt über das Komplexradikal $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{C}_{10}\text{H}_8)\text{Fe}(\text{I})^{109}$ zum $\text{K}[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{C}_{10}\text{H}_8)\text{Fe}(\text{0})]^{107}$ (Schema 35). Charakterisiert wurde die naphthalinhaltige Kalium-Eisen(0)-Verbindung allerdings nur durch Elektronenabsorptionsspektroskopie.

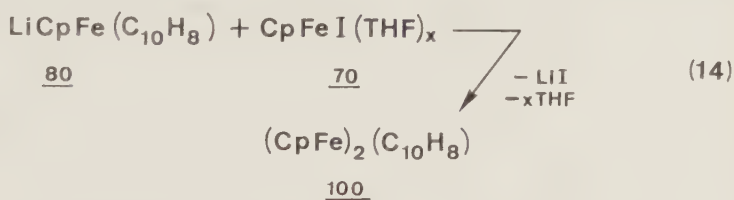


Schema 35: Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Fe}^+\text{BF}_4^-$ und Reduktion des Cyclopentadienyl-naphthaleneisen(II)-Kations mit Kalium zum $\text{K}^+(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Fe}(\text{0})^-$

6.2 Reaktionen von Lithium(η^4 -naphthalin)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(0) (80)

6.2.1 Darstellung von (μ , η^6 , η^6 -Naphthalin)bis[(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)] (100)

Eine besonders interessante Verbindung liefert die Umsetzung von $(\text{THF})_2\text{Li}(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(0)$ (**80**) mit $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{II})\text{I}(\text{THF})_x$ (**70**). Sie führt gemäß Gleichung (14) zu LiI sowie zum neuen Zweikernkomplex (μ , η^6 , η^6 - C_{10}H_8)[(η^5 - C_5H_5) Fe] $_2$ (**100**).



Grundsätzlich sind drei Strukturtypen für **100** denkbar: so können beide CpFe-Einheiten koaxial oder versetzt zueinander auf gegenüberliegenden Seiten des Naphthalins angeordnet sein. Die dritte Möglichkeit besteht in der Komplexierung der CpFe-Einheiten auf einer Seite des Bicyclus. Durch Kristallstrukturanalyse wurde eine Struktur für **100** nachgewiesen (Abbildung 11), deren Geometrie an die von $(\mu\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\text{TMEDALi})_2$ ⁹⁴⁾ erinnert. In dieser Verbindung, dem ersten *schiefen* Tripeldeckersandwichkomplex mit einer Naphthalinbrücke, befinden sich die beiden Ligand-Metall-Fragmente auf verschiedenen Seiten des Bicyclus und sind versetzt zueinander angeordnet.

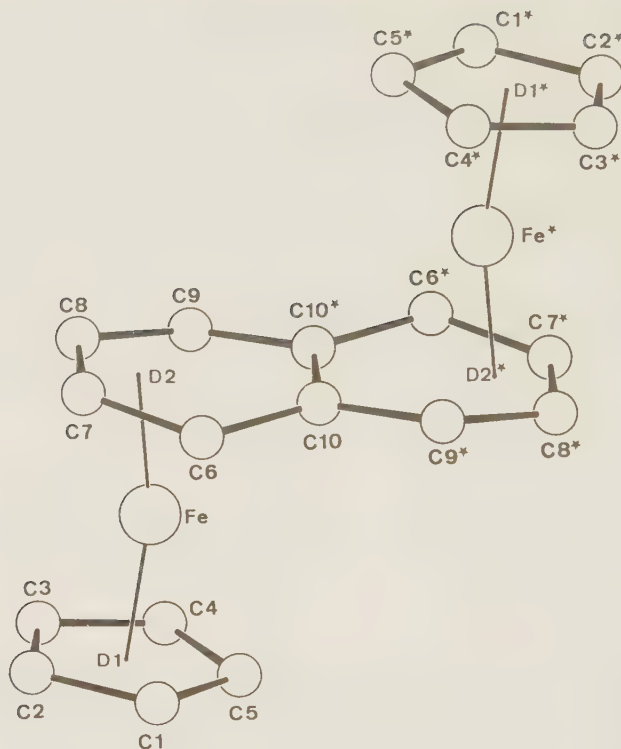


Abbildung 11: Struktur von $(\mu, \eta^6, \eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}]_2$ (**100**) im Kristall

Von besonderem Interesse sind im neuen zentrosymmetrischen Eisen-Komplex **100** (Inversionszentrum: Mitte der Verbindungsachse zwischen C(10) und C(10*)) die Bindungsverhältnisse zwischen dem verbrückenden Naphthalinliganden und den beiden CpFe-Einheiten. Zunächst fällt auf, daß aus dem planaren Naphthalin durch Koordination zweier Cp-Fe-Einheiten (Abstand Fe-D(1) = 1.694 Å, D(1) = Schwerpunkt C(1)-C(5) bzw. C(1*)-C(5*)) eine zweifach gefaltete Arenbrücke geworden ist (Abbildung 12).

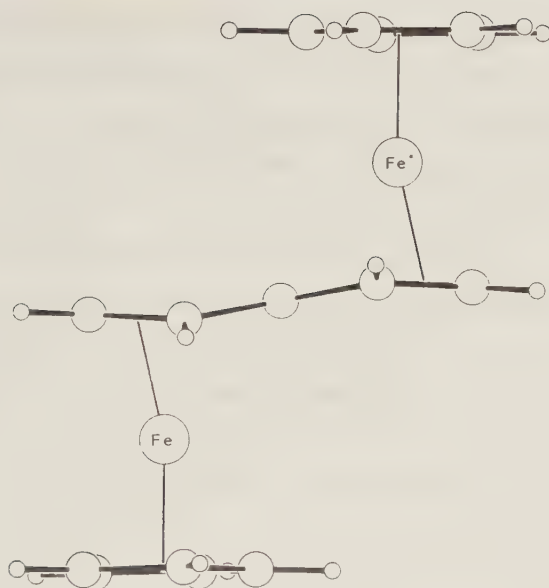


Abbildung 12: Faltung des Brückenliganden in **100**

Die besten Ebenen durch die Atome C(6), C(7), C(8) und C(9), bzw. C(6*), C(7*), C(8*) und C(9*) liegen parallel zueinander. Die Interplanarwinkel zwischen diesen Ebenen und der besten Ebene durch die Atome C(6), C(10), C(9), C(6*), C(10*) und C(9*) sind gleich. Sie betragen 166.2° . In nahezu identischer Weise ist die Naphthalinbrücke im Lithium-Komplex $(\mu\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\text{TMEDALi})_2$ ⁹⁴⁾ gefaltet. In dieser Verbindung betragen die entsprechenden Interplanarwinkel 165.5° .

Die weitere Analyse der Strukturdaten von **100** zeigt, daß der Brückenligand über die Atome C(6), C(7), C(8) und C(9) bzw. C(6*), C(7*), C(8*) und C(9*) offenbar dienaar-
tig an die zwei Cp-Eisen-Fragmente koordiniert ist. Die Abstände der C-Atome untereinander sind innerhalb der Standardabweichungen gleich. Sie betragen: C(6)-C(7) = C(6*)-C(7*) = $1.416(3) \text{ \AA}$, C(7)-C(8) = C(7*)-C(8*) = $1.410(3) \text{ \AA}$ und C(8)-C(9) = C(8*)-C(9*) = $1.412(4) \text{ \AA}$. Zieht man zum Vergleich die C-C-Bindungslängen eines

der olefinischen Liganden im Bis(cyclohexadien)-Eisen(0)-Komplex $(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)_2\text{COFe(0)}^{110)}$ (Abbildung 13) heran, so stellt man fest, daß diese ebenfalls untereinander nahezu gleich sind und außerdem mit denjenigen von **100** in guter Näherung übereinstimmen: $\text{C(7)-C(8)} = 1.404(6)$, $\text{C(11)-C(12)} = 1.400(6)$ Å und $\text{C(7)-C(12)} = 1.408(6)$ Å¹¹¹⁾.

Die Bindungslängen der Eisenatome zu den Kohlenstoffatomen C(6) bis C(9) bzw. C(6*) bis C(9*) in **100** betragen: $\text{Fe-C(6)} = \text{Fe-C(6}^*) = 2.095(2)$ Å, $\text{Fe-C(7)} = \text{Fe-C(7}^*) = 2.018(2)$ Å, $\text{Fe-C(8)} = \text{Fe-C(8}^*) = 2.028(2)$ Å und $\text{Fe-C(9)} = \text{Fe-C(9}^*) = 2.111(2)$ Å. In $(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)_2\text{COFe(0)}$ liegen vergleichbare Bindungslängen vor. Auch in dieser Verbindung sind die Abstände zwischen Eisen und den beiden *inneren* Kohlenstoffatomen des Dienteils ($\text{Fe-C(7)} = 2.037(6)$ Å und $\text{Fe-C(12)} = 2.033(4)$ Å) etwas kürzer als die Abstände zu den *äußeren* C-Atomen¹¹¹⁾ ($\text{Fe-C(11)} = 2.115(4)$ Å und $\text{Fe-C(8)} = 2.120(3)$ Å).

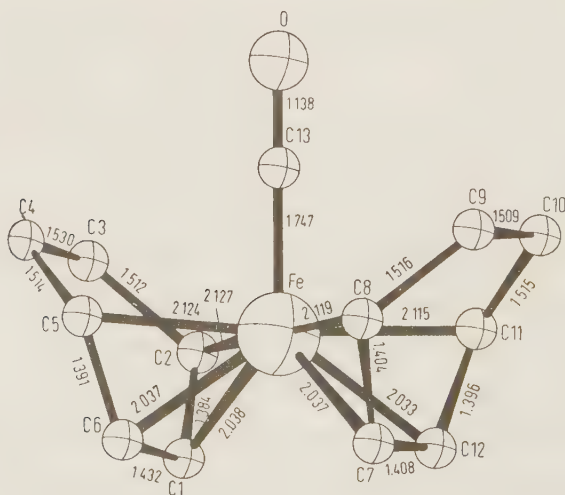


Abbildung 13: Struktur von $(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)_2\text{COFe(0)}$ im Kristall¹¹¹⁾

Die Interpretation der Bindungsverhältnisse zwischen Eisen und C(6) bis C(9) bzw.

C(6*) bis C(9*) im Sinne einer dienartigen Koordination steht im übrigen auch im Einklang mit den ^{13}C -NMR-Daten. Zwar liegen in **100** und in $(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)_2\text{COFe}(0)$ die Eisenatome in verschiedenen Oxidationsstufen vor, vergleicht man jedoch die Komplexierungsshifts Δ der Kohlenstoffatome C(1) (C-Atom 1 entspricht: C(6), C(9), C(6*) bzw. C(9*)) und C(2) (C-Atom 2 entspricht: C(7), C(8), C(7*) bzw. C(8*)) mit den entsprechenden Komplexierungsshifts Δ der C-Atome des Dienliganden von $(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)_2\text{COFe}(0)^{112)}$ (C-Atom 1 entspricht: C(4) bzw. C(7) und C-Atom 2 entspricht C(5) bzw. C(6)), so findet man in guter Näherung Übereinstimmung. Gleiches gilt für die Kopplungskonstanten (Tabelle 2).

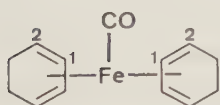
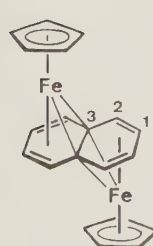
	Kern	$\delta_{\text{F}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{L}}/\text{ppm}$	Δ/ppm	J_{CH}/Hz
	1	126.2	81.1	-45.1	171±2
	2	124.6	59.2	-65.4	163±2
	Kern	$\delta_{\text{F}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{L}}/\text{ppm}$	Δ/ppm	J_{CH}/Hz
	1	125.9	75.8	-50.1	168.7
	2	128.0	57.6	-70.4	160.6
	3	133.6	101.4	-32.2	-

Tabelle 2: ^{13}C -NMR-Daten von $(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)_2\text{COFe}(0)^{112)}$ und $(\mu, \eta^6, \eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}]_2$ (**100**)

$\Delta = \delta_{\text{L}} - \delta_{\text{F}}$

δ_{L} = komplexiertes Butadien bzw. Naphthalin

δ_{F} = freies Butadien bzw. Naphthalin

An dieser Stelle muß hervorgehoben werden, daß Struktur und physikalische Eigenschaften von **100** (Diamagnetismus, Oxidationsstufe (II) beider Eisenatome s. S. 60)

nicht ausreichend erklärt werden können, wenn man annimmt, daß die Anbindung der beiden Cp-Eisen-Fragmente an die Naphthalinbrücke ausschließlich durch je eine dienartige Koordination dieser Brücke an Eisen zustande kommt. Fest steht, daß die beiden identischen Interplanarwinkel, durch die die zweifache Faltung der Naphthalinbrücke beschrieben ist (vgl. Abb.: 13 und 14), mit 166.2° im Vergleich zum entsprechenden Interplanarwinkel ($\sim 140^\circ$) in Aren-Metall-Komplexen mit η^4 -gebundenem Arenliganden (vgl. Kapitel 6.1: Seite 53 und Verbindung **80**) ausgesprochen groß ausfallen. In diesen Verbindungen betragen die Abstände zwischen dem Metallatom und den eindeutig nicht koordinierten C-Atomen des nur η^4 -gebundenen Sechsrings ~ 3.0 Å ($3.010(18)$ Å bzw. $3.052(18)$ Å in $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_6(\text{CF}_3)_6\text{Rh(I)})^{101}$, $2.987(4)$ Å bzw. $3.023(4)$ Å in $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\eta^4\text{-C}_{10}\text{Me}_8)\text{Ru(0)}^{41}$ und $2.953(1)$ Å bzw. $2.945(1)$ Å in $(\text{THF})_2\text{Li}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Fe(0)}$ (**80**)). Demgegenüber sind in **100** die vier identischen Abstände der Eisenatome Fe und Fe* zu den C-Atomen C(10) und C(10*) mit ~ 2.5 Å um ~ 0.5 Å kürzer ($\text{Fe-C(10)} = 2.457(2)$ Å $\text{Fe-C(10*)} = 2.466(2)$ Å). Offenbar bestehen also noch zusätzliche Wechselwirkungen zwischen den beiden Eisenatomen und Naphthalin über C(10) bzw. C(10*), die eine Vergrößerung des Interplanarwinkels von normalerweise $\sim 140^\circ$ (Abbildung 14) auf 166.2° bedingen.

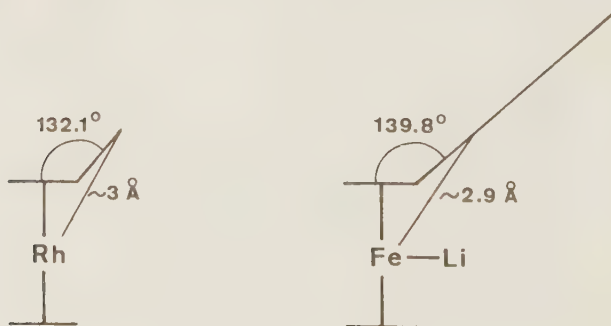


Abbildung 14: Faltung der dienartig koordinierten Arenliganden in $(\text{THF})_2\text{Li}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Fe(0)}$ (**80**) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_6(\text{CF}_3)_6\text{Rh(I)})^{101}$ (schematisch)

Allerdings sind diese Bindungen im Vergleich z. B. zu einer normalen Fe-C- σ -Bindung schwach. Eine Fe-C- σ -Bindung, wie sie z. B. in $(C_{10}H_{19}N_8)(CO)MeFe(II)^{113)}$ ($2.08 \text{ \AA}$) vorliegt, fällt mit ca. $\sim 2.0 \text{ \AA}$ deutlich kürzer aus. Für eine nur schwache Wechselwirkung zwischen den Eisenatomen und C(10) bzw. C(10*) spricht auch der auffällig geringe Hochfeldshift der mit C(3) bezeichneten C-Atome (entspricht: C(10) bzw. C(10*)) von nur 32.3 ppm (Tabelle 2). Im Zusammenhang damit ist wahrscheinlich auch der Befund zu bewerten, daß laut Röntgenstrukturanalyse der Abstand zwischen diesen beiden Brückenkohlenstoffatomen C(10)-C(10*) mit $1.430(3) \text{ \AA}$ im Vergleich zum entsprechenden Abstand im freien Naphthalin (C(9)-C(10) = $1.426(2) \text{ \AA}$) wenn überhaupt, so doch nur geringfügig aufgeweitet ist.

Um genaueres über Oxidationszahlen von Metallatomen zu erfahren, bietet sich gerade auch bei eisenhaltigen Organometallverbindungen die Mößbauer-Spektroskopie¹¹⁴⁾ an. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Prof. P. GÜTLICH (Universität Mainz) wurde gefunden, daß laut Isomerieverschiebung den beiden identischen Eisenatomen in **100** ($\delta = 0.543 \text{ mm}^{-1}$ bei 290 K) wie dem Eisen im Ferrocen ($\delta = 0.53 \text{ mm}^{-1}$ bei 295 K) die Oxidationszahl (II) zukommt. Beide Verbindungen unterscheiden sich aber in der Quadrupolaufspaltung. Die von **100** ist mit $\Delta E_Q = 1.555 \text{ mms}^{-1}$ deutlich kleiner als die von Ferrocen ($\Delta E_Q = 2.37 \text{ mms}^{-1}$).

Versucht man, die in **100** zwischen Eisen und der Naphthalinbrücke vorliegenden Bindungsverhältnisse mit Hilfe der herkömmlichen Valenzstrich-Schreibweise wiederzugeben, so erkennt man, daß sämtliche für **100** gefundenen physikalischen Daten mit den in Abbildung 15 wiedergegebenen zwei Resonanzstrukturen am besten zu vereinbaren sind.



Abbildung 15: Resonanzstrukturen für $(\mu, \eta^6, \eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}]_2$ (100)

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß in den Resonanzstrukturen **A** und **B** die Bindungsbeziehung zwischen den Eisenatomen und C(10) bzw. C(10*) keineswegs als Mehrzentrenbindung der Form



zu verstehen ist, wie sie für typische Elektronenmangelverbindungen z. B. $(\text{AlMe}_3)_2$ charakteristisch ist. Durch eine solche Beschreibung käme den beiden Eisenzentren eine 20e-Elektronenschale zu.

Andere bereits bekannte Zweikernkomplexe mit verbrückenden bicyclischen Liganden und daran antifacial gebundenen Metallatomen*) sind neben dem bereits erwähnten $(\mu\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\text{TMEDAl})_2$ ⁹⁴⁾ je ein Komplex des Vanadiums $((\mu, \eta^6, \eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}]_2$ ^{20b)} und Chroms $((\mu, \eta^6, \eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}]_2$ ¹¹⁵⁾, die beide ebenfalls eine Naphthalinbrücke

enthalten, sowie eine Nickelverbindung $((\mu, \eta^5, \eta^5\text{-C}_8\text{H}_6)[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}]_2^{116})$, in der zwei Allyl-Nickel-Einheiten auf gegenüberliegenden Seiten einer Pentalenbrücke gebunden sind (Abbildung 16).

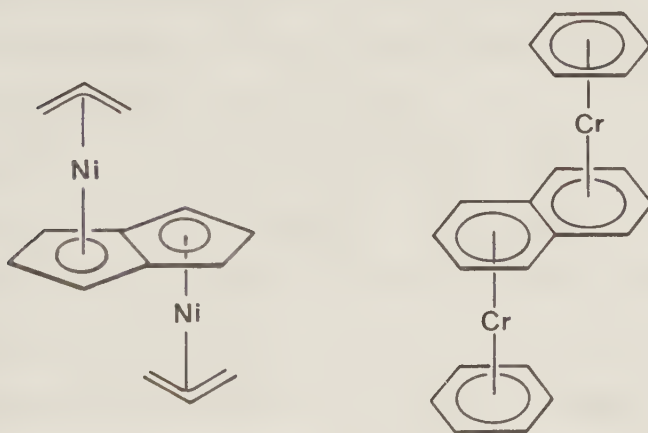


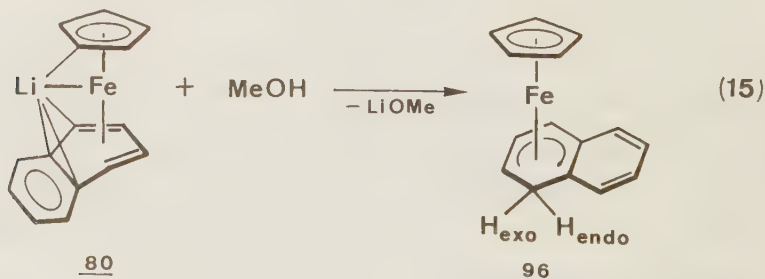
Abbildung 16: Strukturen von $(\mu, \eta^6, \eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}]_2$ und $(\mu, \eta^5, \eta^5\text{-C}_8\text{H}_6)[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}]_2$ (schematisch)

Während die diamagnetischen Zweikernkomplexe mit Lithium, Chrom und Nickel ebenso wie der neue Eisenkomplex **100** über ein Inversionszentrum verfügen, liegt der von W. RÜSSELER beschriebene dinukleare paramagnetische Komplex $(\mu, \eta^6, \eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)((\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{V})_2^{20b)}$ kristallographisch allgemein. Planar sind die Brückenliganden in allen diesen Komplexen einzig im Zweikernkomplex des Chroms¹¹⁵⁾ und Nickels¹¹⁶⁾.

*)Eine synfaciale Anordnung der Metallatome liegt in $(\mu, \eta^6, \eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{V}_2^{20)}$, $(\mu, \eta^5, \eta^5\text{-C}_8\text{H}_6)_2\text{Ni}_2^{117)}$ und $(\mu, \eta^5, \eta^5\text{-C}_8\text{H}_6)_2\text{Co}_2^{118)}$ vor.

6.2.2 Darstellung von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^5\text{-benzocyclohexadienyl})\text{eisen(II)}$ (90**) und $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\text{endo-}\eta^5\text{-deutero}\text{benzocyclohexadienyl})\text{eisen(II)}$ (**91**) aus $(\text{THF})_2\text{Li}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Fe(0)}$ (**80**) und MeOH(D)**

Die Umsetzung von $(\text{THF})_2\text{Li}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Fe(0)}$ (**80**) mit einem halben Moläquivalent 1,2-Dichlorethan, einem Reagenz, das schon früher erfolgreich zur Oxidation der entsprechenden Vanadiumverbindung zum alkalimetallfreien Halbsandwichkomplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{V(I)}^{20)}$ eingesetzt wurde (vgl. Kapitel 6.1, Schema 33), führte unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen (-30°C ; THF) nicht zu isolierbaren Mengen des bereits bekannten 17e-Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Fe(I)}^{109)}$. Allerdings war an der Farbe der Reaktionsmischung zu erkennen, daß auch violettes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Fe(I)}^{109)}$ entstanden sein mußte. Dafür stellten wir aber fest, daß sich **80** als Ausgangsverbindung für die Darstellung des neuen Eisen(II)-Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_9)\text{Fe(II)}$ (**90**) (Gl. (15)) eignet. Der Lithium-Eisen-Komplex **80** wird dazu in n-Hexan bei -40°C mit Methanol im Überschuß (ca. 1 : 3) umgesetzt. Nach Aufarbeitung resultiert eine grüne Hexan-Lösung, aus der **90** bei -78°C auskristallisiert.



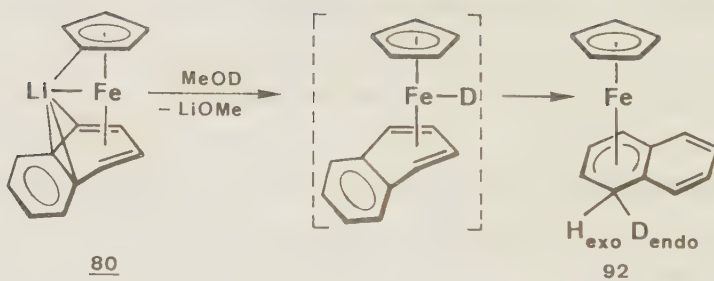
Die Struktur von **90** wurde durch IR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie (2D INADEQUAT Experiment¹¹⁹⁾) ermittelt.

Alle spektroskopischen Befunde sprechen für das Vorhandensein eines unverändert

vorliegenden η^5 -koordinierten Cyclopentadienylliganden. Im IR-Spektrum von **90** tritt eine für eine Fe-H-Bindung charakteristische Bande bei $\sim 1900\text{ cm}^{-1}$ nicht auf. Damit ist sichergestellt, daß im neuen Eisen(II)-Komplex **90**, dessen Massenspektrum einen Molekülpeak M^+ bei $m/z = 250$ zeigt, der bicyclische Ligand das vom Methanol eingebrachte Wasserstoffatom aufgenommen hat und dementsprechend als Benzocyclohexadienylligand vorliegt. Dieser $C_{10}H_9$ -Ligand ist anders als der Naphthalinligand im Ausgangsstoff **80** an Eisen η^5 -koordiniert.

Dementsprechend treten im ^{13}C -NMR-Spektrum von **90** zehn verschiedene Signale für den Bicyclus auf. Von diesen liegen sieben als Dubletts und zwei als Singulets vor. Das zehnte Signal, d. h. das der Methylengruppe, erscheint als doppeltes Dublett bei $\delta = 30.67\text{ ppm}$ ($J_{\text{CH}} = 128 \pm 1\text{ Hz}$; $J_{\text{CH}} = 132 \pm 2\text{ Hz}$). Laut ^1H -NMR-Spektrum befindet sich die Methylengruppe in unmittelbarer Nachbarschaft zu einem der beiden quaternären C-Atome. Man findet nämlich, daß für eines der beiden Protonen der Methylengruppe neben der *geminalen*-Kopplung ($^2J_{\text{H}^{\text{exo}}\text{H}^{\text{endo}}} = -12.1\text{ Hz}$) nur noch eine einzige weitere Kopplung mit einem H-Atom (H^* in Gl. (15)) auftritt. Während die dafür gefundene $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante 6.1 Hz beträgt, koppelt das andere Proton der Methylengruppe mit diesem Wasserstoffatom nicht.

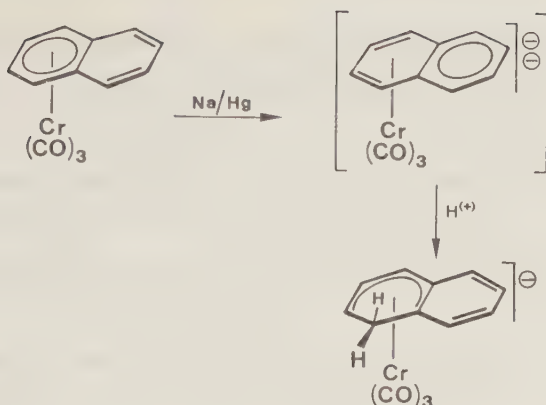
Zur Klärung der Frage, ob sich das vom Alkohol eingebrachte Proton in **90** in *exo*- oder *endo*-Position zum Eisen befindet, wurde die Lithium-Eisen-Verbindung **80** zusätzlich noch mit Deuteromethanol protolysiert. Auch in diesem Fall erhielt man eine grüne Eisen(II)-Verbindung, allerdings mit einem Molekülpeak M^+ bei $m/z = 251$, die im IR-Spektrum wie die Verbindung **90** eine für eine *exo*-C-H-Bindung sehr intensive Bande bei 2770 cm^{-1} zeigt. Außerdem tritt im IR-Spektrum von **91** eine Bande bei 2180 cm^{-1} auf, die im IR-Spektrum von **90** fehlt und die der *endo*-C-D-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Alle geschilderten IR-Daten zusammen machen es also sehr wahrscheinlich, daß für die Bildung der Komplexe **90** und **91** die Anlagerung des Protons bzw. Deuterons an Eisen sowie der sich daran anschließende H(D)-Transfer vom Eisen auf das komplexgebundene Naphthalin zentrale Reaktionsschritte sind (Schema 36).



Schema 36: Darstellung von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{endo-}\eta^5\text{-deuterobenzocyclohexadienyl})\text{eisen(II)}$ (**91**) durch Reaktion von **80** mit MeOD

Außerdem ist es mit den vorliegenden Infrarot-Daten von **90** und **91** sowie mit dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **91** möglich geworden zu entscheiden, welche chemische Verschiebung die beiden Protonen der Methylengruppe haben (H_{exo} : $\delta = 2.04$ ppm; H_{endo} : $\delta = 2.92$ ppm) und damit auch, wie groß deren $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten sind ($^3J_{\text{HH}_{\text{endo}}} = 6.1$ Hz; $^3J_{\text{HH}_{\text{exo}}} = 0$ Hz).

Unseres Wissens gibt es bis heute nur einen Präzedenzfall für einen Komplex mit einem Benzocyclohexadienylliganden. Es handelt sich um das von R. D. RIEKE et al. 1983 beschriebene Komplexsalz $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_9)(\text{CO})_3\text{Cr(0)}]^{120}$. Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte in zwei Stufen. Die Reduktion von $(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\text{CO})_3\text{Cr(0)}$ mit Natriumamalgam lieferte zunächst die Dinatrium-Verbindung $\text{Na}_2[(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\text{CO})_3\text{Cr(-II)}]$, die dann mit H_2O zu $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_9)(\text{CO})_3\text{Cr(0)}]$ umgesetzt wurde. Auch in diesem Fall konnte durch ein zusätzliches Markierungsexperiment nachgewiesen werden, daß Proton und Deuteron jeweils in *endo*-Stellung gebunden werden (charakteristisch für beide Verbindungen ist eine Infrarotbande für die *exo*-C-H-Valenzschwingung bei $\nu_{\text{C-H}_{\text{exo}}} = 2750$ cm^{-1}) (Schema 37). Über Reaktionen mit dieser Chrom(0)-Verbindung ist bislang nichts bekannt.



Schema 37: Darstellung von $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{D-endo})(\text{CO})_3\text{Cr}(0)]^{119}$ und $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_9)(\text{CO})_3\text{Cr}(0)]$

6.2.3 Die neuen Eisen(II)-Komplexe $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^5\text{-benzocyclohexadienyl})\text{eisen(II)}$ (90) und $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{endo-}\eta^5\text{-deutero benzocyclohexadienyl})\text{eisen(II)}$ (91) als Quellen für CpFeH- bzw. CpFeD- Einheiten

Als Stammverbindung zu $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^5\text{-benzocyclohexadienyl})\text{eisen(II)}$ (90) ist das schon länger bekannte $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^5\text{-cyclohexadienyl})\text{eisen(II)}$ ¹²¹ (94) anzusehen, das unlängst erstmals in hoher Ausbeute und reiner Form durch Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{10})\text{Fe(I)}$ ¹⁹ (71) mit Cyclohexa-1,3-dien zugänglich gemacht werden konnte¹²². Diese Eisen(II)-Verbindung leitet sich nun wiederum vom Ferrocen ab, und zwar dadurch, daß im $\text{Cp}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Fe(II)}$ 94 einer der beiden Ringliganden um eine Methylengruppe erweitert ist. Folglich kann 94 auch als *Homo-Ferrocen* bezeichnet werden.

Bei den bis heute bekannten Derivaten von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^5\text{-cyclohexadienyl})\text{eisen(II)}$ ¹²¹ (94) (Abbildung 17) handelt es sich in der Mehrzahl um Verbindungen mit alkyl- oder halogensubstituierten Sechsringliganden (z. B. $\text{Cp}(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_6\text{H-endo})\text{Fe(II)}$ ¹²³); $\text{Cp}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cl})\text{Fe(II)}$ ¹²³;
 $\text{Cp}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{MeCl})\text{Fe(II)}$ ¹²³; $\text{Cp}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{Br})\text{Fe(II)}$ ¹²³; $\text{Cp}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{MeBr})\text{Fe(II)}$ ¹²³;

$\text{Cp}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{-1,3,5-(CF}_3)_3\text{COMe-}exo\text{)Fe(II)}^{124})$ u. a.). Außerdem kennt man einen Komplex mit einer Methylengruppe am permethylierten Sechsringliganden ($\text{Cp}(\eta^5\text{-C}_6\text{Me}_5\text{CH}_2\text{Fe(II)}^{125})$) sowie einen Eisen(II)-Komplex mit einer Carbonylgruppe im Cyclohexadienylliganden ($\text{Cp}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{O)Fe(II)}^{126})$). Des weiteren wurde ein Zweikernkomplex der Zusammensetzung $(\mu, \eta^5, \eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{-C}_6\text{H}_6)[\text{CpFe(II)}]_2^{127})$ (Abbildung 17) beschrieben, in dem zwei Sandwich-Einheiten über zwei $\text{sp}^3\text{-C-Atome}$ verknüpft sind.

Darüber hinaus sind auch einige Beispiele für homoleptische Eisen(II)-Komplexe bekannt. In diesen sind die Fünfringliganden des Ferrocens entweder durch η^5 -koordinierte Sechsringliganden oder durch zwei η^5 -gebundene Siebenringliganden ersetzt. Zur ersten Gruppe zählen die Verbindungen $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me}_2)_2\text{Fe(II)}^{128})$ und $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_2\text{-6-Bu}^1\text{-1,3,5-Me}_3\text{H-}endo)_2\text{Fe(II)}^{129})$. Die Struktur des letzteren Komplexes wurde röntgenographisch ermittelt. Über die Stammverbindung dieser Gruppe, das Bis(η^5 -cyclohexadienyl)eisen(II) ($\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)_2\text{Fe(II)}$, wurde bislang noch nicht berichtet. Dafür ist aber die zweite Gruppe durch deren Stammverbindung repräsentiert. Vom massenspektrometrisch untersuchten Bis(η^5 -cycloheptadienyl)eisen(II) ($\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)_2\text{Fe(II)}^{130})$ liegt ein $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ vor (Abbildung 17).

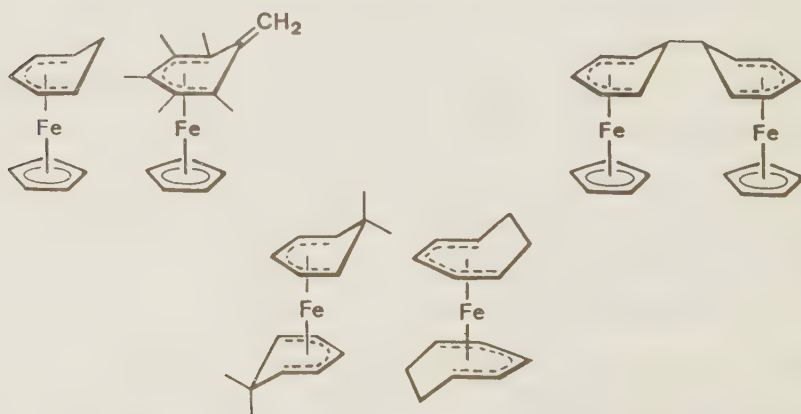
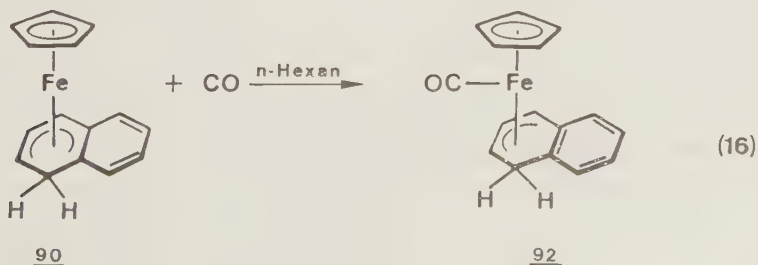


Abbildung 17: Strukturen einiger schon länger bekannter Sandwichkomplexe von Eisen(II) (schematisch)

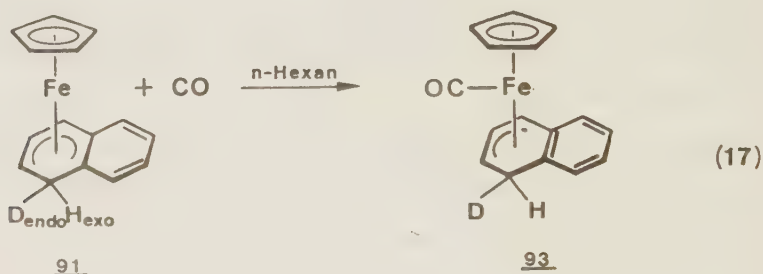
Mit der Synthese von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^5\text{-benzocyclohexadienyl})\text{eisen(II)}$ (**90**) liegt nun also auch erstmals ein Eisensandwichkomplex mit einem anellierten Sechsringliganden vor.

In Anlehnung an obige Ausführungen kann man diesen Zweiringliganden auch als *Homo*-Indenylligand begreifen. Da hinreichend belegt ist, daß Indenyl-Komplexe bezüglich Substitutionsreaktionen sehr viel reaktiver als Cyclopentadienyl-Komplexe sind (Indenyleffekt: vgl. Kapitel 5. und Kapitel 6.1), war es besonders reizvoll zu überprüfen, ob auch die neue Benzocyclohexadienyl-Verbindung **90** in ihrer Reaktivität die Stammverbindung **94** übertrifft. Aus den im folgenden beschriebenen Ergebnissen wird ersichtlich, daß dies tatsächlich zutrifft.

Während die Stammverbindung **94** gegenüber Kohlenmonoxid (1 bar) bei 20°C völlig inert ist, nimmt **90** unter gleichen Bedingungen in n-Hexan exakt ein Moläquivalent CO auf. Die anfangs grüne Reaktionslösung wird allmählich braun, und Reaktionsprodukt ist der Monocarbonyl-Komplex **92**, in dem nach Aussage der NMR-Spektren der Bicyclus nur noch als η^3 -gebundener Cyclohexenylligand an Eisen fixiert ist (Gl. (16)). Die Erklärung für das unterschiedliche Reaktionsverhalten von **90** und **94** gegenüber CO ergibt sich unmittelbar daraus, daß bei Anlagerung von CO der Wechsel für den Sechsringliganden von der η^5 - in die η^3 -Koordination im Falle von **90** wegen der Möglichkeit der Ausbildung eines ungestörten aromatischen 6π -Elektronensystems energetisch begünstigt ist.



Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß die Umsetzung des deuteriumhaltigen Komplexes **91** mit CO selbstverständlich völlig analog verläuft und zum Monocarbonyl-Komplex $(\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{D-endo})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{COFe(II)}$ (**93**) führt (Gl. (17)).



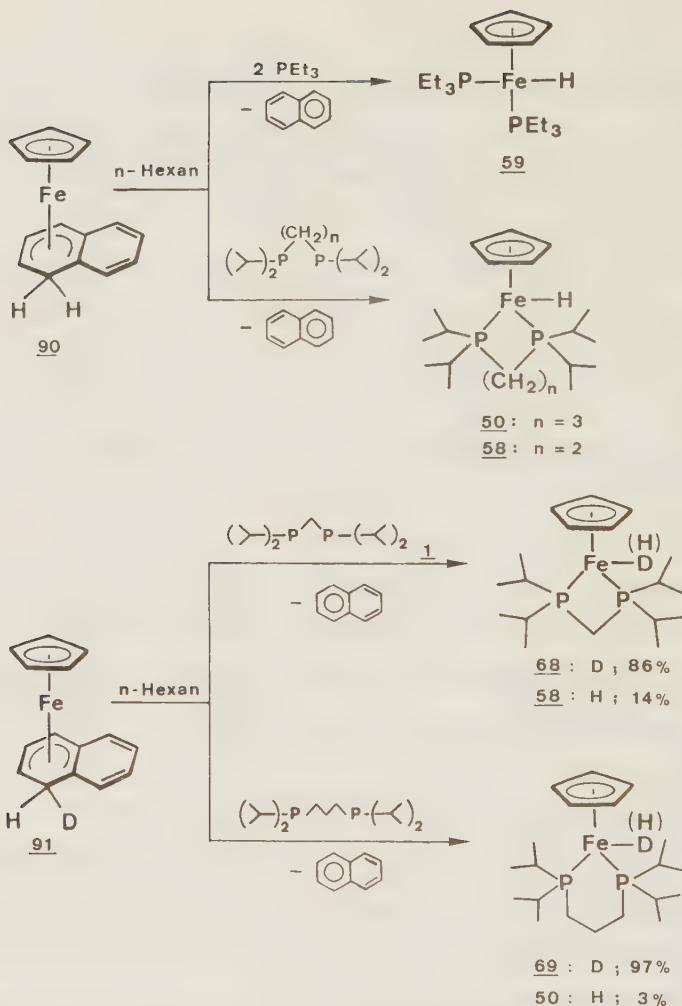
Im IR-Spektrum von **92** treten neben einer Metallcarbonylbande bei 1920 cm^{-1} zwei weitere Banden bei 2821 cm^{-1} und 2902 cm^{-1} auf, die den C-H-Valenzschwingungen der Methylengruppe zuzuordnen sind. Im IR-Spektrum der monodeutierten Verbindung **93** wird im betrachteten Wellenzahlenbereich nur eine C-H-Valenzbande bei 2843 cm^{-1} gefunden. Dafür tritt zusätzlich eine C-D-Valenzbande bei 2142 cm^{-1} auf.

In den carbonylfreien Ausgangsstoffen **90** und **91** mit η^5 -Cyclohexadienylligandstruktur ist das jeweilige H-Atom in *exo*-Position IR-spektroskopisch eindeutig durch eine C-H-Valenzschwingungsbande bei Wellenzahlen $< 2800\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen¹³¹⁾. Das Deuteriumatom in **91** befindet sich in *endo*-Position.

Bei der in *endo*-Position deutierten Monocarbonyl-Verbindung **93** fehlt die erste Bande (2902 cm^{-1}), während die zweite ($\nu_{\text{C-H}_{exo}} = 2843\text{ cm}^{-1}$) um nur 22 Wellenzahlen verschoben erhalten bleibt. Wenn man nun annimmt, daß im deuteriumfreien Carbonyl-Komplex **92** die lokale C_2 -Symmetrie der Methylengruppe soweit aufgehoben ist, daß die resultierenden Schwingungsformen näherungsweise als C-H_{exo} - bzw. C-H_{endo} -Valenzschwingungen zu beschreiben sind, dann muß die Bande bei 2821 cm^{-1} der C-H_{exo} - und die Bande bei 2902 cm^{-1} der C-H_{endo} -Valenzschwingung zugeordnet werden.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß **90** und **91** bei 20°C und Normaldruck mit nur einem Moläquivalent CO reagieren, wurde das Verhalten verschiedener Phosphane gegenüber diesen neuen Eisen(II)-Komplexen überprüft. Dabei stellte sich heraus, daß die Umsetzungen von **90** und **91** sowohl mit Mono- (PEt₃) als auch mit Bisphosphanen (DPrⁱPP und DPrⁱPM (**1**)) anders als deren Reaktionen mit Kohlenmonoxid unter quantitativer Abspaltung des bicyclischen Liganden in Form von Naphthalin verlaufen. Eisenhaltige Reaktionsprodukte sind Bisphosphan(η⁵-cyclopentadienyl)-Halbsandwichkomplexe mit Fe-H- bzw. Fe-D-Bindungen¹³²⁾ (Schema 38). Charakteristisch für die zu den Halbsandwich-Komplexen **50**, **58** und **59** bzw. **68** und **69** führenden Reaktionen sind also der Bruch der C-H_{endo}- bzw. C-D_{endo}-Bindung, die Übertragung des Wasserstoffatoms bzw. Deuteriumatoms vom bicyclischen Liganden auf Eisen und Freisetzung desselben als Naphthalin (vgl. auch Schema 41). Die Monodeutero-Komplexe **68** und **69** wurden allerdings nicht ganz rein, sondern im Gemisch mit den Hydrido-Eisen-Komplexen **58** und **50** isoliert. Laut ¹H-NMR-Spektren variieren die Mengenverhältnisse der Produktkomponenten in Abhängigkeit vom eingesetzten Phosphan: **68** : **50** = 96 : 4; **69** : **58** = 86 : 14.

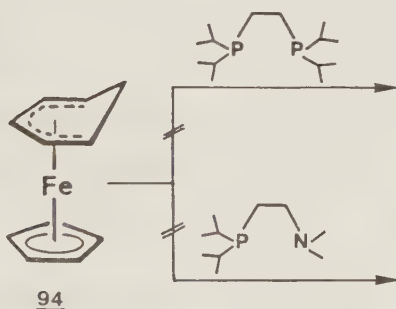
Besonders kennzeichnend für die Bisphosphan(η⁵-cyclopentadienyl)hydrido-eisen(II)-Komplexe **50**, **58** und **59** und die Bisphosphan(η⁵-cyclopentadienyl)deutero-eisen(II)-Komplexe **68** und **69** sind in den IR-Spektren Banden bei ~1860 cm⁻¹ (**50**, **58** und **59**) bzw. 1340 cm⁻¹ und 1370 cm⁻¹ (**68** und **69**), die den Fe-H- bzw. Fe-D-Valenzschwingungen zuzuordnen sind.



Schema 38: Umsetzungen der Benzocyclohexadienyl-Eisen(II)-Komplexe **90** und **91** mit Phosphanen zu Hydrido- bzw. Deuteroeisen(II)-Halbsandwichkomplexen

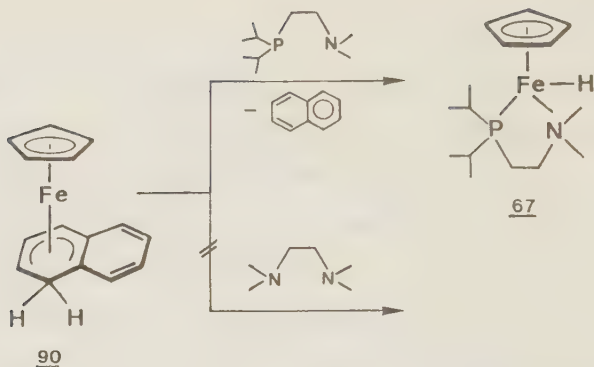
An dieser Stelle sei darauf verwiesen, daß die deuteriumfreien Verbindungen **50** und **58** auch durch Reduktion von Bisphosphaneisen(II)chloriden mit Magnesium* in THF in Gegenwart von CpH dargestellt werden konnten (vgl. Kapitel 3.1 Schema 23).

Zur weiteren Charakterisierung der Reaktivität des grünen Benzocyclohexadienyl-Eisen(II)-Komplexes **90** wurde dessen Verhalten sowie zum Vergleich auch das der orangeroten Stammverbindung **94** gegenüber $\text{Pr}^i_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ ¹³³⁾ überprüft. Diese Untersuchungen führte man im Unterschied zu den bislang beschriebenen Synthesen nicht in n-Hexan als Lösungsmittel durch, sondern man ließ die P-N-Verbindung als Reinsubstanz unverdünnt auf **90** bzw. die Stammverbindung **94** einwirken. Nachdem sich schon vorher gezeigt hatte, daß **94** bei 20°C gegenüber unverdünntem DPr^iPE völlig inert ist, überraschte es nicht, daß dies für **94** auch gegenüber reinem $\text{Pr}^i_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ ¹³³⁾ beobachtet wurde (Schema 39).



Schema 39: Bei Raumtemperatur gegenüber DPr^iPE und $\text{Pr}^i_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ ¹³³⁾ inertes $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^5\text{-cyclohexadienyl})\text{eisen(II)}$ ^{121,122)} (**94**)

Im Gegensatz dazu setzt sich die P-N-Verbindung $\text{Pr}^i_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ ¹³³⁾ mit dem Benzocyclohexadienyl-Komplex **90** schon bei 20°C glatt um. In exothermer Reaktion entsteht neben Naphthalin Dimethylaminodiisopropylphosphinoethan($\eta^5\text{-cyclopentadienyl}$)-hydrido-eisen(II) (**67**) (Schema 40).



Schema 40: Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_9)\text{Fe(II)}$ (**90**) mit Dimethylaminodiisopropylphosphinoethan $\text{Pr}_2^i\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2^{133}$ zum Halbsandwichkomplex **67**. Gegenüber TMEDA inertes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_9)\text{Fe(II)}$ (**90**)

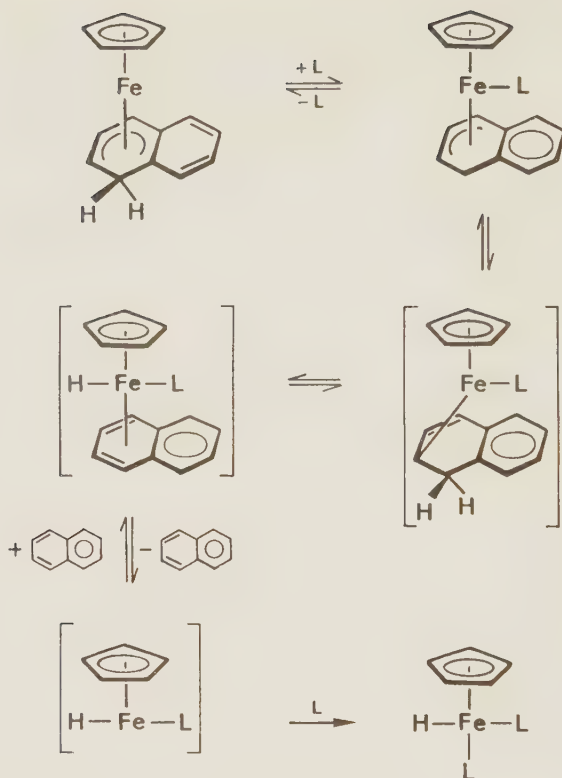
Bemerkenswert ist, daß in **67** der Aminstickstoff als relativ harte Base am Eisen gebunden ist. Sehr wahrscheinlich ist dafür die Mithilfe der mit der Dimethylaminogruppe und den beiden Methylengruppen einen Chelatliganden aufbauenden Diisopropylphosphinogruppe verantwortlich zu machen. Bis(dimethylamino)ethan (TMEDA) als potentieller Chelatligand mit zwei Dimethylaminogruppen reagiert bei Raumtemperatur nämlich nicht mehr mit **90** (Schema 40).

Da das Eisenatom in **67** pseudotetraedrisch von vier verschiedenen Liganden umgeben ist, verfügt das Molekül über ein Chiralitätszentrum. Außerdem sind das Phosphoratom und der Aminstickstoff prochiral. Die beiden am Phosphor gebundenen Isopropylgruppen und die am Stickstoff gebundenen Methylgruppen sind also diastereotop. Dementsprechend sind die beiden Methinprotonen und die Methylprotonen nicht isochron. Zusätzlich ist aber auch das Methinkohlenstoffatom einer jeden Isopropylgruppe prochiral, so daß jeweils die beiden Methylgruppen einer Isopropylgruppe ebenfalls diastereotop sind. Dies aber bedeutet, daß die Methylprotonen aller vier Methylgruppen chemisch und damit auch magnetisch nicht äquivalent sind. Im ^1H -NMR-Spektrum von **67** treten daher für diese Protonen vier Signale auf.

Schema 41 soll eine Erklärung dafür geben, warum sich mit Phosphanen oder $\text{Pr}^i_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2^{133})$ das in **90** und **91** als Benzocyclohexadienylligand gebundene Naphthalin bei Raumtemperatur glatt verdrängen läßt, das in der Stammverbindung **94** als Cyclohexadienylligand gebundene Benzol hingegen nicht.

Für die im ersten Schritt erfolgende Anlagerung eines P-Atoms eines Phosphans oder die Addition von Kohlenmonoxid an Eisen ist der Wechsel der Haptizität des bicyclischen Liganden von η^5 nach η^3 im Falle von CO als Addenden nachgewiesen (Gl. (16) und (17)). Dieser Wechsel ist nun in völliger Analogie zu den Gegebenheiten beim Indenyleffekt (vgl. Kapitel 6.1 Schema 34) dadurch begünstigt, daß ein Bicyclus entsteht, der die besonders stabile Allyl-Aren-Struktur aufweist. Im Falle der Stammverbindung **94** würde die Anlagerung von einem Mol CO, die ja nicht beobachtet wird, zu einem η^3 -koordinierten Monocyclus führen. Dieser hätte eine Allyl-En-Struktur, d. h. es läge eine isolierte Doppelbindung vor, was energetisch viel ungünstiger ist.

Geht nun im weiteren Reaktionsverlauf der 18e-Eisen(II)-Komplexe mit einem η^3 -gebundenen C_{10}H_9 -Liganden in einen solchen mit einem η^1 -koordinierten C_{10}H_9 -Liganden (Alkyl-Styrol-Struktur) über (π -Allyl- σ Allyl-Umlagerung), so resultiert ein koordinativ ungesättigtes Eisen (16e), das sich seinerseits in die C-H_{endo} -Bindung einschleibt. Damit ist aus dem ehemals η^5 -gebundenen Benzocyclohexadienylliganden ein η^2 -gebundenes Naphthalin geworden. Abgeschlossen wird die Reaktionsfolge durch dessen Freisetzung unter Anbindung eines weiteren Ligandatoms.



Schema 41: Zur Freisetzung des in **90** und **91** als Benzocyclohexadienylligand gebundenen Naphthalins

Zusammenfassend läßt sich also feststellen, daß mit den neuen Eisen(II)-Verbindungen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_9)\text{Fe(II)}$ (**90**) bzw. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{-endo})\text{Fe(II)}$ (**91**) die bislang besten Quellen für $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{FeH-}$ bzw. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{FeD-}$ Einheiten zur Verfügung stehen. Diese sind isoelektronisch mit der $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co-}$ Einheit, für die der Bisethen-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Co(I)}^{16c,55}$ (**8**) die Quelle der Wahl ist. Außerdem sind sie isoelektronisch mit Bisphosphanhydridocobalt-Einheiten, für die wiederum Bisphosphan $(\eta^5\text{-cyclohexadienyl})\text{cobalt(I)-Komplexe}^9$ ideale Quellen sind (s.

Kapitel 1. Schema 1).

Von diesen Bisphosphan(η^5 -cyclohexadienyl)cobalt(I)-Komplexen aber weiß man, daß sie sich nicht nur mit Olefinen glatt umsetzen, sondern auch mit ein- und insbesondere mehrkernigen Aromaten wie koordinativ ungesättigte Bisphosphanhydridocobalt-Einheiten reagieren. So führt beispielsweise die Umsetzung von $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me}_2)\text{Co(I)}$ mit d_8 -Toluol zur Freisetzung von *para*-Xylol und dafür zur Hydrocobaltierung von d_8 -Toluol¹³⁴⁾. Diese Befunde aus dem Bereich der cobaltorganischen Chemie gaben den Anstoß zu überprüfen, ob auch der eisenhaltige Benzocyclohexadienyl-Komplex **90** mit monocyclischen Aromaten zu reagieren vermag. So konnte man damit rechnen, daß **90** mit Benzol unter Freisetzung von Naphthalin zum thermisch recht stabilen (η^5 -Cyclohexadienyl)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II) (**94**) reagiert, was einer Hydroferrierung von Benzol mit CpFeH -Einheiten entsprechen würde. Längeres Erhitzen von **90** in Benzol führte jedoch nicht zu **94**, sondern nur zur Zersetzung. In Toluol bei Raumtemperatur lag **94** auch nach Tagen unverändert vor.

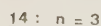
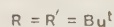
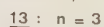
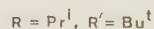
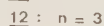
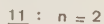
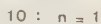
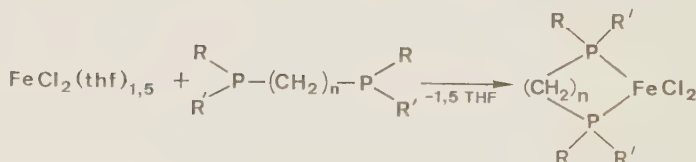
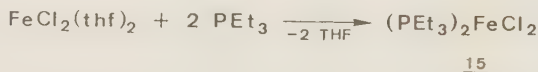
Nicht unerwähnt bleiben soll in diesem Zusammenhang noch, daß es L. MARGRAVE et al.¹³⁵⁾ kürzlich gelang, durch Kokondensation von Eisenatomen und Cyclopentadien bzw. Cyclopentadien- d_6 in einer Argonmatrix bei 14 K Cp-Eisen-H- und $\text{d}_5\text{-Cp-Eisen-D-Spezies}$ zu erzeugen und IR-spektroskopisch zu charakterisieren. Danach kommt diesen Tieftemperaturspezies eine Art Halbsandwich-Struktur mit Fe-H- (Gl. (18)) bzw. Fe-D-Bindung zu.



Zusammenfassung

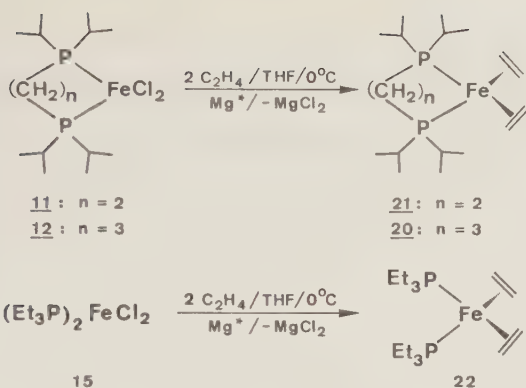
I.

Aus $\text{FeCl}_2(\text{thf})_{1,5}$ oder $\text{FeCl}_2(\text{thf})_2$ und Bisphosphanen der allgemeinen Formel $\text{R}^2\text{R}^1\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}^1\text{R}^2$ oder 2 Mol PEt_3 erhält man in THF quantitativ die entsprechenden Bisphosphaneisen(II)chlorid-Komplexe **10** bis **14** bzw. $(\text{PEt}_3)_2\text{FeCl}_2$ (**15**), die alle paramagnetisch sind.

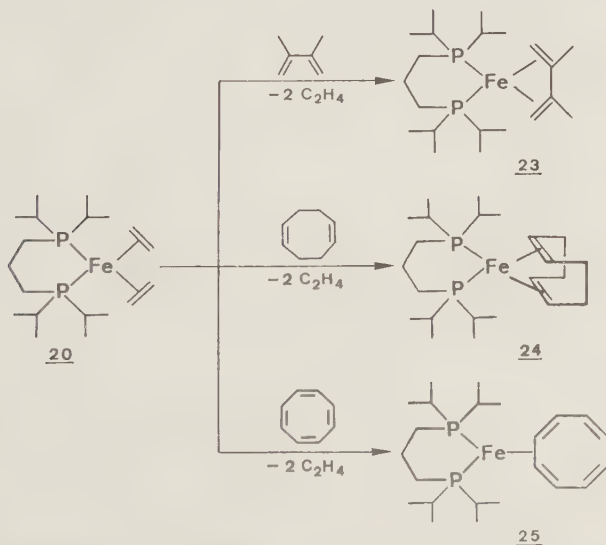


II.

a) Die Reduktion der Bisphosphaneisen(II)chlorid-Komplexe **11**, **12** und **15** mit Magnesium* in THF und in Gegenwart von Ethen führt zu den blauen paramagnetischen Bisphosphanbis(η^2 -ethen)eisen(0)-Komplexen **20**, **21** und **22**, von denen **20** und **22** in kristalliner Form isoliert werden konnten. Aus der Kristallstrukturanalyse des 16e-Komplexes **20** geht hervor, daß das Eisenatom verzerrt-tetraedrisch vom Bisphosphanliganden und den Ethenmolekülen umgeben ist. Der Komplex **21** konnte nur in Lösung erhalten werden.

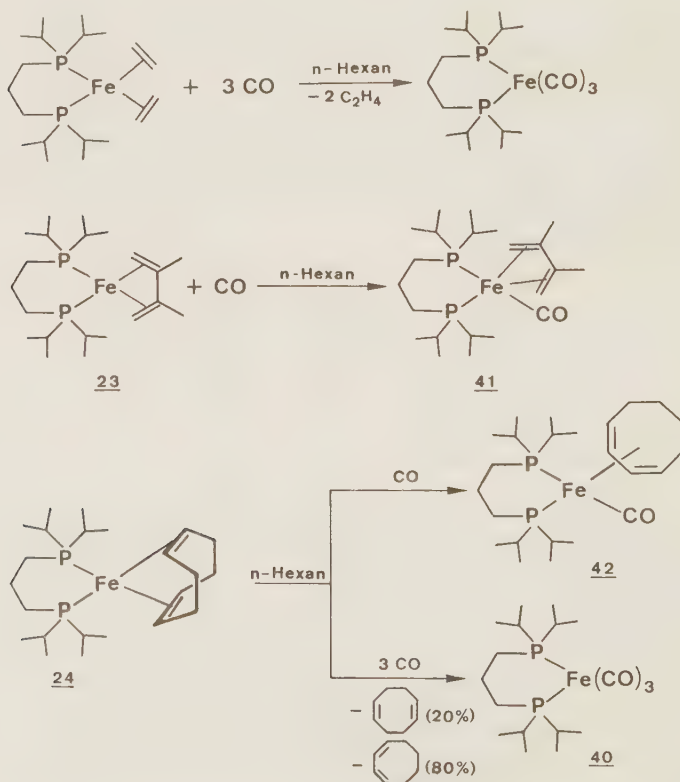


b) Die in allen neuen Eisenkomplexen gebundenen Ethenliganden können leicht durch andere Komplexbildner verdrängt werden. So reagiert $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe}(0)$ (**20**) unter Abspaltung der Ethen-Liganden mit den Olefinen 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien, COD und COT zu den entsprechenden 16e-Bisphosphan(η^4 -olefin)eisen(0)-Komplexen **23** - **25**, die ebenfalls paramagnetisch sind. Die Strukturen von **24** und **25** wurden durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt.

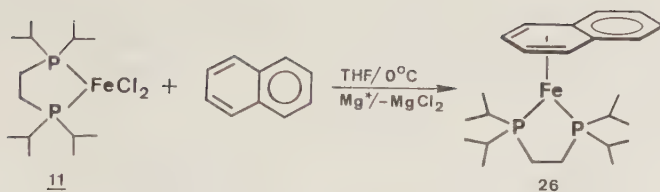


c) Die Komplexe **20**, **23** und **24** gehen mit CO die folgenden Reaktionen ein: **20** setzt

sich unter Abspaltung von 2 Moläquivalenten Ethen und Aufnahme von 3 Moläquivalenten CO zum 18e-Komplex $\text{DPr}^i\text{PP}(\text{CO})_3\text{Fe}(0)$ (**40**) um. **23** nimmt nur ein Moläquivalent CO auf, ohne daß der Dienligand freigesetzt wird. Produkt ist der Carbonyl-Dien-Komplex $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_{10})\text{COFe}(0)$ (**41**). **24** reagiert zunächst schnell unter Aufnahme eines Moläquivalents CO zu $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{COFe}(0)$ (**42**), in dem der Achtringligand im Unterschied zum C_8H_{12} -Liganden in **24** als komplexgebundenes 1,3-COD vorliegt. Läßt man auf Komplex **24** solange CO einwirken, bis keine weitere Reaktion mehr beobachtet wird, so geht dieser langsam unter Aufnahme von insgesamt 3 CO und Abspaltung von 1,5-COD und 1,3-COD in **40** über.

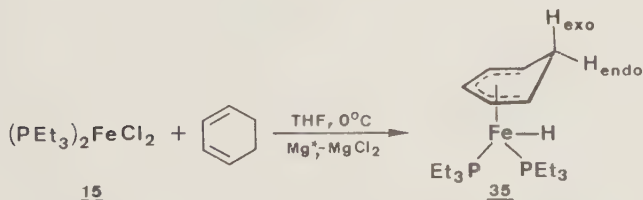
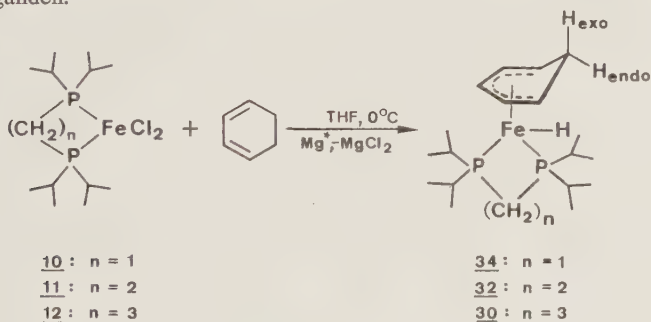


d) Die Reduktion von $\text{DPr}^i\text{PEFe}(\text{II})\text{Cl}_2$ (**11**) mit Magnesium* in THF und in Gegenwart von Naphthalin liefert $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^2\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Fe}(0)$ (**26**).

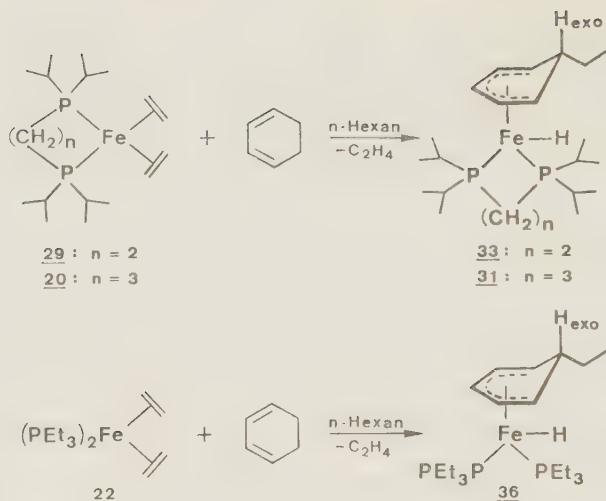


III.

a) Bei Umsetzung der Bisphosphaneisen(II)chlorid-Komplexe **10** - **12** und **15** mit Magnesium* in Gegenwart von Cyclohexa-1,3-dien um kommt es im Ringolefin zur Spaltung einer allylständigen C-H-Bindung. Eisenhaltige Reaktionsprodukte sind die Eisenhaltigen Bisphosphanhydridoisen(II)-Komplexe **30**, **32**, **34** und **35** mit η^5 -gebundenem Sechsringliganden.

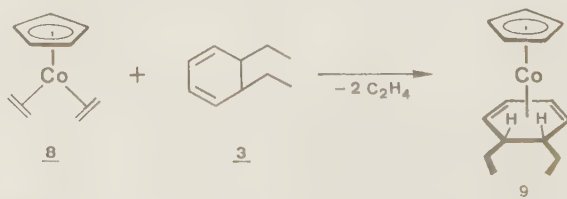


b) Die Umsetzung der Bisphosphanbis(ethen)eisen(0)-Komplexe **20** - **22** mit Cyclohexa-1,3-dien führt zu den Bisphosphanhydridoisen(II)-Komplexen **31**, **33** und **36**, die im Unterschied zu den unter III. a) genannten Komplexen **30**, **32**, **34** und **35** einen Ethylcyclohexadienylliganden enthalten. Die *endo*-Position der Ethylgruppe wurde durch Kristallstrukturanalyse von **31** sichergestellt.



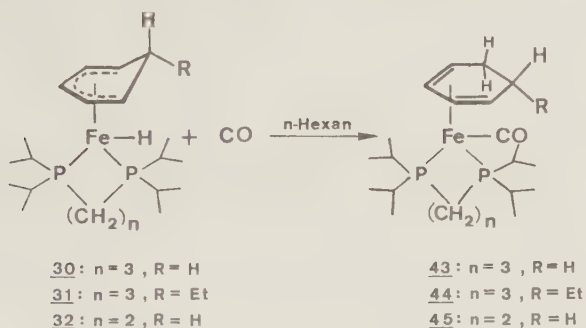
c) Aus Cyclohexa-1,3-dien und Ethen (30 bar) kann bei 50°C mit $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{Et-endo})\text{HFe(II)}$ (33) als Katalysator eine Mischung von 5-Ethylcyclohexa-1,3-dien (2) und 5,6-Diethylcyclohexa-1,3-dien (3) hergestellt werden, mit $(\text{PEt}_3)_2(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{Et-endo})\text{HFe(II)}$ (36) als Katalysator erhält man je ein Isomeres des Triethylcyclohexadiens 4 und des Diethylvinylcyclohexadiens 5. Deren exakte Konfigurationen konnten nicht ermittelt werden.

Die cis-Stellung der beiden Ethylgruppen in 3 hingegen konnte durch Komplexierung des Diens an die CpCo -Einheit ($\text{Cp}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Co(I)}$ (8) diente als Quelle) und anschließende NMR-spektroskopische Untersuchung des resultierenden Cobalt-Komplexes $\text{Cp}(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\text{Co(I)}$ (9) bewiesen werden.

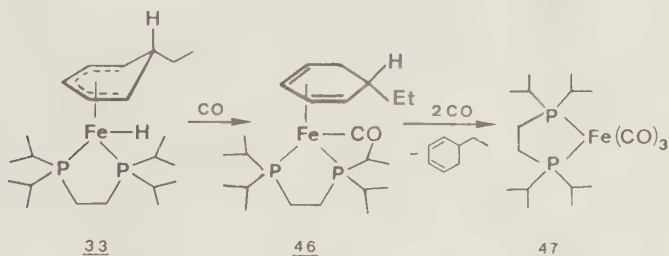


d) Aus den Komplexen 30 - 33 erhält man mit CO unter Übertragung des am Eisen

koordinierten Wasserstoffs auf den Sechsringliganden die Bisphosphancarbonyl-eisen(0)-Komplexe **43** - **46** mit η^4 -gebundenem Cyclohexadienliganden.

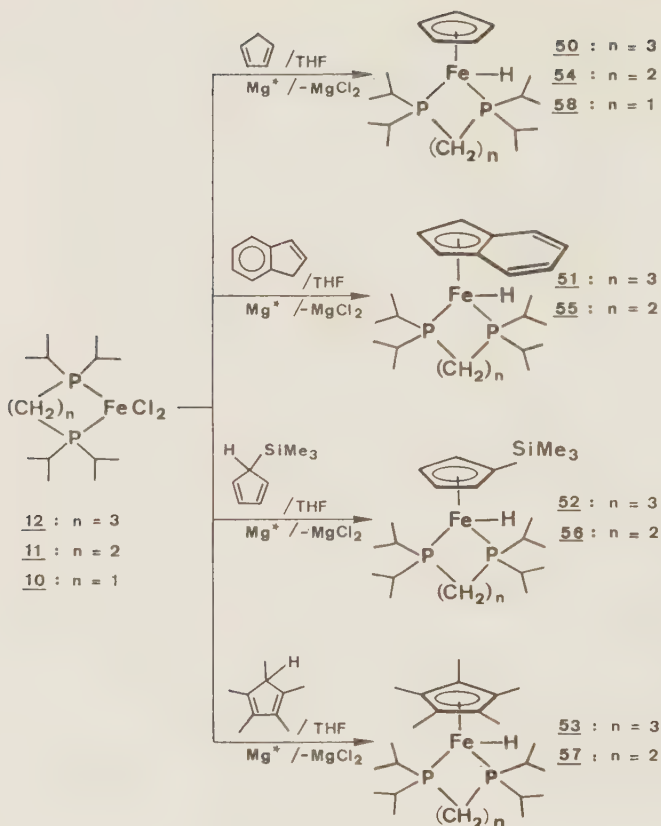


Zusätzlich reagiert Komplex **33** unter Aufnahme von 3 Moläquivalenten CO und Abspaltung des Sechsringliganden in Form von 5-Ethylcyclohexa-1,3-dien (**5**) zu $DPr^iPE(CO)_3Fe(0)$ (**47**).

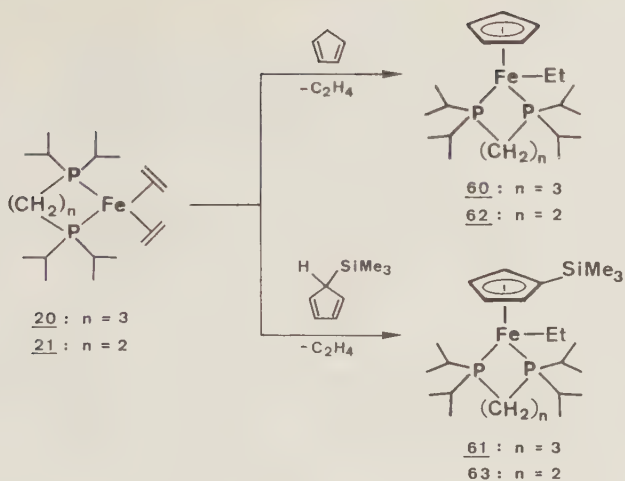


IV.

a) Die Reduktion der Bisphosphaneisen(II)chlorid-Komplexe **10** - **12** mit Magnesium* in THF führt in Gegenwart von Cyclopentadien zu den Bisphosphanhydrido-eisen(II)-Komplexen **50**, **54** und **58**, die alle η^5 -gebundene Fünfringliganden enthalten. Wird **11** und **12** in Gegenwart von Inden, $CpSiMe_3H$ oder Cp^*H reduziert, gelangt man zu den entsprechenden Derivaten der Bisphosphan(η^5 -cyclopentadienyl)hydrido-eisen(II)-Komplexe: **51** - **53** und **55** - **57**.

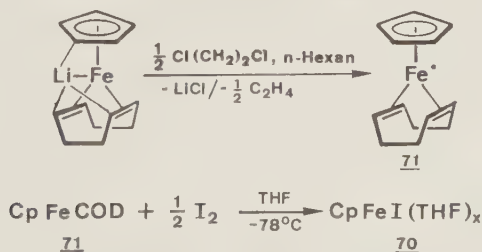


b) Bei Umsetzung der Bisphosphanbisetheneisen(0)-Komplexe **20** und **21** mit CpH und CpSiMe₃H entstehen neben einem Äquivalent Ethen die Bisphosphan(η⁵-cyclopentadienyl)ethyl- bzw. die Bisphosphan(η⁵-trimethylsilylcyclopentadienyl)ethyleisen(II)-Komplexe **60** - **63**. Die Reaktion von **20** und **21** mit Inden führt dagegen nicht zu Bisphosphan(η⁵-indenyl)ethyl-, sondern zu Bisphosphan(η⁵-indenyl)hydrido-eisen(II)-Komplexen und zwei Moläquivalenten Ethen, d. h. eine Insertion von Ethen in die Fe-H-Bindung wird nicht beobachtet.

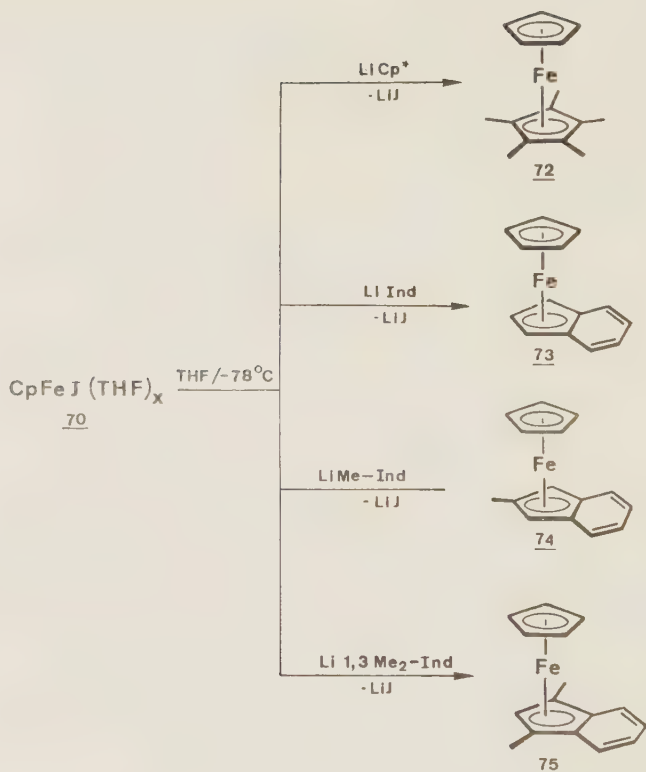


V.

a) Die Synthese des 17e-Komplexes CpFeCOD (71) ausgehend von Ferrocen konnte in der zweiten Stufe, in der es um die Delithierung von TMEDALiCpFeCOD bzw. DMELiCpFeCOD geht, entscheidend verbessert werden. Es wurde gefunden, daß sich die Delithierung präparativ am vorteilhaftesten durch Umsetzung der Li-Fe-Verbindungen mit 1,2-Dichlorethan erreichen läßt. Mit einem halben Moläquivalent I_2 bei -78°C reagiert 71 in THF zu einem thermolabilen grauen Pulver, das laut Elementaranalyse die Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe(II)I(thf)}_{1,6}$ (70) hat.

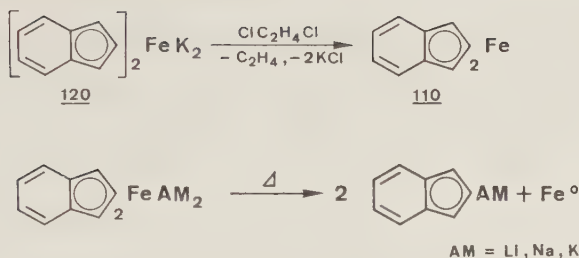


b) $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe(II)I(thf)}_x$ (70) ist ein wertvoller Ausgangsstoff zur Synthese von Sandwich-Komplexen, in denen neben einem Cp-Liganden ein davon verschiedener Fünfringligand am Eisenatom koordiniert ist. So reagiert 70 mit den Lithiumorganen LiCp*, LiInd, 2-Methylindenyllithium und 1,3-Dimethylindenyllithium zu den Ferrocen-derivaten 72 - 75.



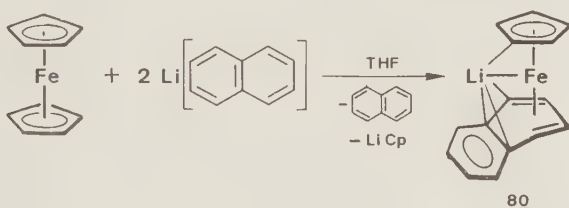
VI.

Durch Reaktion von Bis(η^5 -indenyl)eisen(II) (110) oder bestimmten Derivaten von Ind_2Fe mit Kalium oder Natrium bei tiefen Temperaturen konnte man neutrale Sandwich-Komplexe erstmals in deren Dianion überführen. Reduktionen in THF auf elektrochemischem Wege haben gezeigt, daß die Dianionbildung in allen Fällen in zwei separaten Schritten erfolgt, die beide reversibel sind. Aus chemischer Sicht verhalten sich diese neuartigen Dianionen zum einen als Quellen für hochreaktives Eisen und zum anderen als eine in THF lösliche Form von 2 Mol Alkalimetall pro Mol Eisen: Bei Temperaturerhöhung zerfällt $\text{K}_2(\text{Ind}_2\text{Fe})$ in THF in 2 Mol Kaliumindenid und 1 Mol Eisen, das sich in getrockneter Form an der Luft von selbst entzündet, und durch Umsetzung von $\text{K}_2(\text{Ind}_2\text{Fe})$ (120) mit 1,2-Dichlorethan erhält man neben KCl und Ethen den Neutralkomplex unverändert zurück.

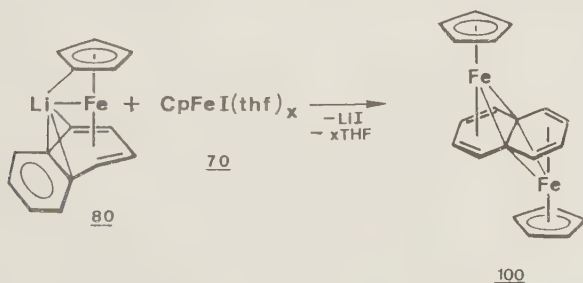


VII.

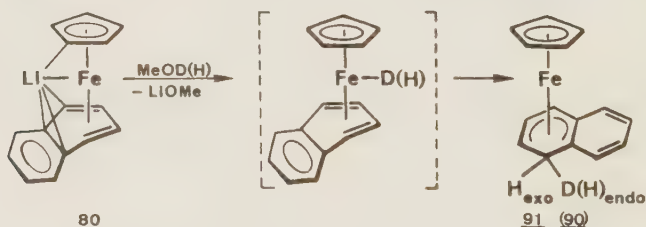
a) Durch Teilabbau von Ferrocen mit Lithiumnaphthalinid bei Raumtemperatur konnte erstmals die Lithium-Eisen-Naphthalin-Verbindung $(\text{thf})_2\text{Li}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Fe}(0)$ (**80**) dargestellt werden. Von **80** liegt eine Kristallstrukturanalyse vor.



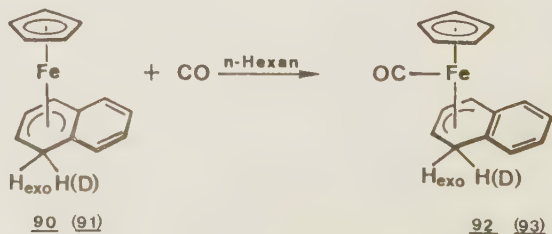
b) Die Umsetzung von $(\text{thf})_2\text{Li}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Fe}(0)$ (**80**) mit $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{FeI}(\text{thf})_x$ (**70**) führt zum neuen Zweikernkomplex $(\mu, \eta^6, \eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{II})]_2$ (**100**), der eine Naphthalinbrücke mit antifacial gebundenen Fe-Atomen aufweist. Laut Isomerieverschiebung (Mößbauer-Spektrum) kommt in **100** den beiden identischen Eisenatomen wie dem Eisen in Ferrocen die formale Oxidationsstufe +II zu.



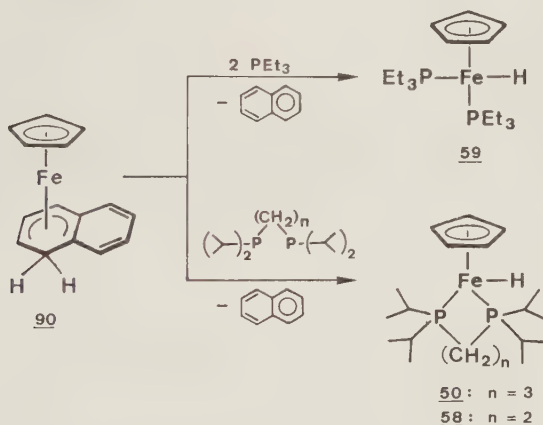
c) Die vorsichtige Alkoholyse von $(\text{thf})_2\text{Li}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Fe}(0)$ (**80**) mit MeOH bzw. MeOD in n-Hexan führt zu den präparativ wertvollen Eisen(II)-Komplexen **90** und **91** (s.VII. d) und e)). In diesen Komplexen sind die Eisenatome sandwichartig von einem Cp- und einem Benzocyclohexadienylliganden umgeben. Beide Komplexe weisen im IR-Spektrum Banden für C-H-Bindungen mit *exo*-ständigem Wasserstoff auf, der deuteriumhaltige Komplex **91** außerdem noch eine Bande für eine C-D-Bindung mit *endo*-ständigem Deuterium. Alle Daten zusammen machen es wahrscheinlich, daß für die Bildung dieser Verbindungen die Anlagerung eines Protons bzw. Deuterons an Eisen sowie der sich daran anschließende reversible (s. VII. e)) H(D)-Transfer vom Eisen auf das komplexgebundene Naphthalin zentrale Reaktionsschritte sind.



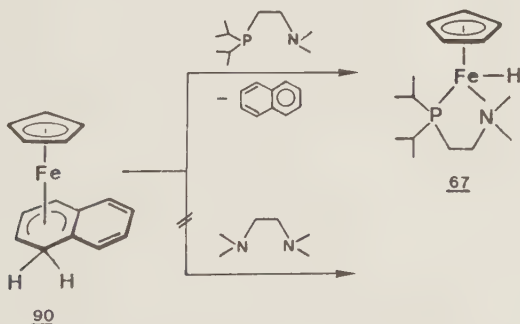
d) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_9)\text{Fe(II)}$ (**90**) reagiert mit einem Moläquivalent CO zu $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_9)\text{COFe(II)}$ (**92**), und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{D-endo})\text{Fe(II)}$ (**91**) setzt sich unter den gleichen Bedingungen zum $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{D-endo})\text{COFe(II)}$ (**93**) um. Die Stammverbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Fe(II)}$ (**94**) reagiert bei 20°C nicht mit CO (1 bar).



e) Aufgrund der leichten Verdrängbarkeit des in **90** und **91** als Benzocyclohexadienylligand gebundenen Naphthalins durch Phosphan sind diese neuen Eisen(II)-Komplexe die bislang besten Quellen für CpFeH- bzw. CpFeD-Einheiten. So führen die Umsetzungen von **90** mit DPr^iPP , DPr^iPM (**1**) und PEt_3 zu den Bisphosphan(η^5 -cyclopentadienyl)hydrido-eisen(II)-Komplexen **50**, **58** und **59**.

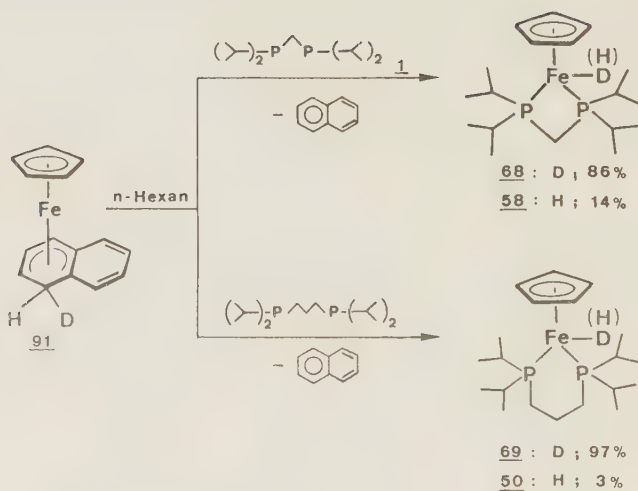


Aus **90** und $\text{Pr}^i\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ entsteht das Diisopropylphosphinodimethylaminoethan(η^5 -cyclopentadienyl)hydrido-eisen(II) (**67**). Mit TMEDA reagiert **90** bei 20°C nicht.

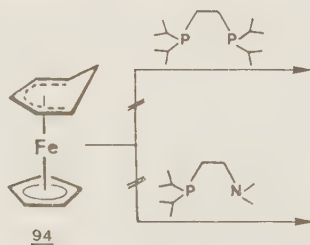


Die entsprechenden Reaktionen des Deuterium haltigen Eisen(II)-Komplexes **91** mit DPr^iPM (**1**) und DPr^iPP liefern die Bisphosphan(η^5 -cyclopentadienyl)deuteroei-

sen(II)-Komplexe **68** und **69**.



Die Stammverbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\text{II})$ (**94**) reagiert bei 20°C nicht mit reinem $\text{Pr}^i\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ oder DPr^iPE .



Experimenteller Teil

Alle in der vorliegenden Arbeit beschriebenen metallorganischen Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Sämtliche Versuche wurden daher unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

7.0.1 Lösungsmittel und Ausgangsstoffe

Tetrahydrofuran, Diethylether, Hexan und Toluol wurden über NaAlEt_4 vorgetrocknet und anschließend über Natrium/Kalium-Legierung destilliert. TMEDA wurde über KOH vorgetrocknet und über LiAlH_4 destilliert. Alkylhalogenide wurden über P_4O_{10} destilliert.

Olefine wie 2,3-Dimethylbutadien, COD, 1,3-Cyclohexadien, etc. wurden über LiAlH_4 getrocknet. CpH wurde durch thermisches Cracken des Dimeren hergestellt und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Cp*H wurde nach Literaturvorschrift dargestellt^[136].

Ethen (Chemische Werke Hüls, metallorganisch gereinigt, reinst) und Kohlenmonoxid (BASF, 99,3% CO , 0,7% H_2) wurden direkt eingesetzt.

Methanol wurde über NaAlH_4 und/oder Natrium getrocknet.

Naphthalin wurde nach Umkristallisation eingesetzt.

Deuterierte Lösungsmittel wie d_8 -THF und d_8 -Toluol wurden über Natrium/Kalium-Legierung getrocknet und anschließend umkondensiert.

Lithiumsand wurde von der Firma Metallgesellschaft Frankfurt, Kaliumbarren von der Firma Degussa bezogen. Magnesiumspäne wurden von Ventron gekauft und nach Aktivierung durch Grignard-Reaktion eingesetzt. Das so gewonnene Magnesium wird als Magnesium* bezeichnet.

MeLi in Et_2O -, BuLi in n-Hexan- und Bu^tLi in n-Pentan-Lösung stammen von der Firma Metallgesellschaft Frankfurt.

LiCp^* , LiInd , 2-Methylindeyl- und 1,3-Dimethylindeyllithium wurden durch Lithiierung von Pentamethylcyclopentadien, Inden, 2-Methylindeyl und 1,3-Dimethylindeyl mit

BuLi in n-Hexan dargestellt. Inden wurde von der Firma Rütgers bezogen. 2-Methylin-
den wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert¹³⁷⁾. 1,3-Dimethylin-
den wurde nach Literaturvorschrift dargestellt^{137c,138)}.

PEt₃ wurde bei der Firma Strem gekauft. Die Synthese der chelatisierenden
Bisphosphane und des Prⁱ₂PCl erfolgte nach Literaturvorschrift^{9d)}. TMEDALiCpFeCOD
und DMELiCpFeCOD wurden wie in der Literatur beschrieben dargestellt¹⁹⁾. Herrn
Prof. K. Jonas danke ich für die freundliche Überlassung von Cp(η^2 -C₂H₄)₂Co(I).

FeCl₂ wurde von der Firma Ventron bezogen und als THF-Addukt FeCl₂(thf)_{1,5} oder
FeCl₂(thf)₂ eingesetzt.

Herrn Dr. W. Eisenbach danke ich für die freundliche Überlassung von Cp₂Fe. Herrn
Dr. K. Cibura danke ich für die Überlassung von Me₃SiCpH und Herrn Dr. R.
Rienäcker für GC-reines n-Hexan.

7.0.2 Elementaranalysen

Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor Dornis und Kolbe in
Mülheim/Ruhr durchgeführt.

7.0.3 Spektroskopische Messungen

¹H-NMR-Spektren wurden in 5 mm Röhrchen (abgeschmolzen) mit einem Bruker WH
400-FT-Gerät bei 400.1 MHz, einem Bruker AC 200 bei 200.1 oder einem Bruker AM
200 bei 200.1 MHz gemessen. Als Standard dienten die Lösungsmittelsignale.
¹³C-NMR-Spektren wurden in 10 mm oder im 5 mm Röhrchen (abgeschmolzen) mit
einem Bruker WM 300 bei 75.5 MHz, einem Bruker WH 400 bei 100.6 MHz oder
einem Bruker AC 200 bei 50.3 MHz aufgenommen. Als Standard dienten auch hier
die Lösungsmittelsignale. ³¹P-NMR-Spektren wurden in 5 mm Röhrchen (abgesch-
molzen) an einem Bruker WP 80 bei 32.4 MHz oder einem Bruker AC 200 bei 81.0
MHz gemessen. Die chemischen Verschiebungen sind auf H₃PO₄ (externer Standard)

bezogen.

IR-Spektren wurden mit einem 7199 FT-IR-Spektrometer der Firma Nicolet Instrument Corporation an KBr-Presslingen (falls nicht anders angegeben) aufgenommen, die unter Argon präpariert wurden. Bei Aufnahmen gelöster Substanzen wurde das Lösungsmittelspektrum rechnergesteuert subtrahiert.

Die Zusammensetzung der Gasgemische wurde aus den mit einem CEC-103-Spektrometer aufgenommenen Massenspektren durch Regressionsanalyse mit Hilfe der Datenverarbeitung ermittelt. Das Volumen der jeweils analysierten Gasgemische war vorher bei Raumtemperatur bestimmt worden. Bei der Berechnung der Äquivalentmengen wurde dementsprechend ein Molvolumen von 24 l zugrunde gelegt.

Massenspektren von flüssigen und festen Stoffen wurden unter fraktionierter Verdampfung mit einem Varian-Spektrometer CH-5 gemessen. Durch Auswertung der gespeicherten Spektrenserien war eine gute Kontrolle von Probenhomogenität und eventuell eintretender Zersetzung gewährleistet.

7.0.4 Kristallstrukturanalysen

Inzwischen teilweise weiterentwickelte apparative und rechnerische Einzelheiten der im Institut durchgeführten Kristallstrukturanalysen sind in der Literatur aufgeführt^{8a)}.

7.0.5 Sonstige physikalische Messungen

Gaschromatogramme wurden unter Verwendung von Glaskapillarsäulen mit verschiedenartigen stationären Phasen (Squalan, Methylsilikon, Polyethylenglykol, etc.) in verschiedenen kommerziell erhältlichen und mit Flammionisationsdetektoren ausgestatteten Geräten mit H_2 oder N_2 als Trägergas erstellt. Gaschromatographische

Trennungen im präparativen Maßstab wurden auf einem AMPG-60 (Automatisch-Multidimensionaler-Präparativer-Gaschromatograph-60) der Firma Labormechanik Gerstel durchgeführt.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität wurde mit einer im Institut entwickelten magnetischen Waage durchgeführt (im wesentlichen Bauteile der Firma Varian, Feldstärke bis 9000 Gauß).

7.1 Darstellung von $\text{Pr}_2^i\text{P}(\text{CH}_2)\text{PPr}_2^i$ (DPr^iPM) (1)

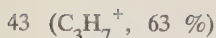
7.1.1 a) Darstellung von Pr_2^iPMe

Zu einer Lösung von 80.98g (530.60 mmol) Pr_2^iPCl in 1000 ml THF tropfte man bei -50°C unter kräftigem Rühren im Verlauf von 1h 556 ml (~ 1 molar) einer $+20^\circ\text{C}$ warmen Lösung von CH_3Li in Et_2O . Nach Abziehen der Lösungsmittel bei $+20^\circ\text{C}$ verblieb eine zähe gelbe Masse. Letzte Reste der Lösungsmittel wurden am HV bei $+40^\circ\text{C}$ entfernt. Man nahm den Rückstand in n-Hexan auf und filtrierte das LiCl über eine D4-Fritte ab. Es wurde dreimal mit n-Hexan nachgewaschen. Sodann wurde das schwach gelbe Filtrat im ÖV eingengt. Man erhielt ein gelbes Öl, das bei einer Temperatur von 63°C bis 73°C und einem Druck von 60 mbar destilliert wurde.

Ausbeute: 65.73 g (497.24 mmol) = 94 % d. Th.



MS: (m/z) 132 (M^+ , 43 %)
 117 (Pr_2^iP^+ , 17 %)
 90 ($\text{Pr}^i\text{CH}_3\text{HP}^+$, 100 %)
 48 ($\text{CH}_3\text{H}_2\text{P}^+$, 65 %)

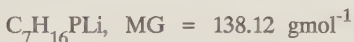


$^{31}\text{P}\{\text{}^1\text{H}\}$ -NMR: (GT; d_8 -THF; 32.4 MHz) $\delta = -10.6\text{ppm}$

7.1.2 b) Darstellung von $\text{Pr}^i_2\text{PCH}_2\text{Li}$

Eine Lösung von 65.73 g (497.24 mmol) $\text{Pr}^i_2\text{PCH}_3$ und 547 mmol Bu^tLi in 1000ml n-Hexan wurde unter kräftigem Rühren zum Sieden erhitzt. Mit der Zeit fiel das $\text{Pr}^i_2\text{PCH}_2\text{Li}$ als feines, weißes Produkt aus der Lösung aus, wodurch diese ziemlich dickflüssig wurde. Nach 3 Tagen Reaktionszeit brachte man das Produkt auf eine D4-Fritte, filtrierte ab und wusch es einmal mit n-Hexan. Anschließend trocknete man bei 20°C im HV.

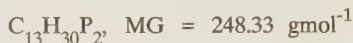
Ausbeute: 56.37 g (408.13 mmol) = 82 % d. Th.



7.1.3 c) Darstellung von $\text{Pr}^i_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{PPr}^i_2$ (DPr^iPM) (1)

Zu 56.37 g (408.13 mmol) $\text{Pr}^i_2\text{PCH}_2\text{Li}$ in 1000 ml THF gab man bei -78°C eine Lösung von 62.29 g (408.13 mmol) Pr^i_2PCL in 200 ml THF und ließ anschließend auf Raumtemperatur erwärmen. Man erhielt eine schwach gelbe Lösung. Das Lösungsmittel wurde zunächst im ÖV und dann im HV bei +40°C abkondensiert. Man nahm den gelben öligen Rückstand in n-Hexan auf und filtrierte das LiCl über eine D4-Fritte ab. Anschließend wurde dreimal mit reichlich n-Hexan nachgewaschen. Das Filtrat (ca. 1200 ml) engte man im ÖV bei +20°C ein, und der gelbe Rückstand wurde im HV bei 70°C bis 75°C destilliert.

Ausbeute: 95.47 g (384.47 mmol) = 94 % d. Th.



MS: (m/z) 248 (M^+ , 1 %)
 205 ($\text{Pr}_2^i\text{PCH}_2\text{PPr}^{i+}$, 100 %)
 163 ($\text{Pr}_2^i\text{PCH}_2\text{PH}^+$, 41 %)
 131 ($\text{Pr}_2^i\text{PCH}_2^+$, 28 %)
 43 (Pr^{i+} , 97 %)
 41 (C_3H_5^+ , 48 %)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (GT; d_8 -THF; 32.4 MHz) $\delta = -3.0$ ppm

7.2 Synthesen von Bisphosphaneisen(II)chlorid-Komplexen

7.2.1 Darstellung von $\text{DPr}^i\text{PMeFeCl}_2$ (10)

1.78 g (7.58 mmol) $\text{FeCl}_2(\text{thf})_{1.5}$ wurden in 100 ml THF suspendiert und mit 1.88 g (7.25 mmol) DPr^iM versetzt. Man rührte eine Stunde nach, filtrierte über eine D4-Fritte von Unlöslichem ab und wusch den Rückstand einmal mit wenig THF. Das Filtrat wurde bis zur beginnenden Trübung eingengt, mit 50 ml Ether versetzt und bei -30°C zur Kristallisation abgestellt. Man erhielt ein gelblich weißes Produkt, das kapillar von der Mutterlauge befreit, mit wenig Ether gewaschen und im ÖV getrocknet wurde.

Ausbeute: 2.24 g (5.97 mmol) = 82 % d. Th.

EA: $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{FeCl}_2$, MG = 375.08 g mol^{-1}

	Fe	P	Cl
ber.:	14.89 %	16.52 %	18.90 %
gef.:	14.61 %	16.32 %	18.75 %

MS: (m/z) Zersetzung des Komplexes

7.2.2 Darstellung von $\text{DPr}^i\text{PEFeCl}_2$ (11)

Eine Suspension von 17.08 g (72.71 mmol) $\text{FeCl}_2(\text{thf})_{1.5}$ in 200 ml THF wurde mit 19.05 g (72.61 mmol) DPr^iPE versetzt und eine Stunde gerührt. Man filtrierte sodann von Unlöslichem ab (D4-Glasfilterfritte), engte im ÖV bis zur beginnenden Trübung ein und fügte 100 ml Ether hinzu. Bei -30°C kristallisierte **11** in Form grauer zuweilen auch brauner Nadeln aus. Diese wurden mit Hilfe einer Glaskapillare von der Mutterlauge befreit, mit Ether gewaschen und im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 26.60 g (68.36 mmol) = 94 %

EA: $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{P}_2\text{FeCl}_2$, MG = 389.11 g mol^{-1}

	Fe	P	Cl
ber.:	14.35 %	15.92 %	18.22 %
gef.:	14.33 %	15.88 %	18.36 %

MS: (m/z) 390 ($\text{M}^+(\text{}^{37}\text{Cl})$, 7 %)
 388 ($\text{M}^+(\text{}^{35}\text{Cl})$, 11 %)
 219 ($\text{Pr}^i_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPr}^i$, 100 %)
 43 (Pr^{i+} , 43 %)

7.2.3 Darstellung von $\text{DPr}^i\text{PPFeCl}_2$ (12)

23.32 g (86.06 mmol) $\text{FeCl}_2(\text{thf})_2$ wurden in 200 ml THF aufgeschlämmt und nach Zugabe von 23.75 g (85.93 mmol) DPr^iPP eine Stunde gerührt. Dann wurde von Unlöslichem abfiltriert (D4-Fritte), im ÖV bis zur einsetzenden Trübung eingeeht und nach Zugabe von 100 ml Ether bei -30°C zur Kristallisation abgestellt. 12 fiel als graufarbenes kristallines Produkt an, das mit Hilfe einer Glaskapillare von der Mutterlauge befreit, mit Ether gewaschen und im ÖV getrocknet wurde.

Ausbeute: 32.00 g (79.38 mmol) = 92 %

EA: $\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{P}_2\text{FeCl}_2$, MG = $403.14 \text{ g mol}^{-1}$

	Fe	P	Cl
ber.:	13.85 %	15.37 %	17.59 %
gef.:	13.55 %	14.89 %	16.89 %

MS: (m/z) 404 ($\text{M}^+(\text{}^{37}\text{Cl})$, 8 %)
 402 ($\text{M}^+(\text{}^{35}\text{Cl})$, 13 %)
 234 ($\text{Pr}^i_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPr}^i\text{H}^+$, 13 %)
 233 ($\text{Pr}^i_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPr}^{i+}$, 100 %)
 148 ($\text{Pr}^i\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PH}^+$, 28 %)
 43 (Pr^{i+} , 31 %)

7.2.4 Darstellung von $\text{Bu}^t\text{Pr}^i\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PBu}^t\text{Pr}^i\text{FeCl}_2$ (13)

16.80 g (62.00 mmol) $\text{FeCl}_2(\text{thf})_2$ wurden in 1000 ml THF vorgelegt und mit 18.90 g (62.08 mmol) $\text{Bu}^t\text{Pr}^i\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PBu}^t\text{Pr}^i$ versetzt. Nachdem man filtriert (D4-Fritte), ein-

geengt und Ether zugefügt hatte, wurde die Lösung auf -30°C abgekühlt. Man erhielt **13** als graues kristallines Produkt. Dieses wurde kapillar isoliert, mit Ether gewaschen und im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 23.87 g (55.36 mmol) = 89 % d. Th.

EA: $\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{FeCl}_2$, MG = $431.19 \text{ g mol}^{-1}$

	Fe	P	Cl
ber.:	12.95 %	14.37 %	16.44 %
gef.:	13.06 %	14.20 %	16.45 %

MS: (m/z)

432	$(\text{M}^{+}(^{37}\text{Cl}), 15 \%)$
430	$(\text{M}^{+}(^{35}\text{Cl}), 22 \%)$
247	$(\text{Bu}^t\text{Pr}^i\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPr}^{i+}, 99 \%)$
205	$(\text{Bu}^t\text{Pr}^i\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PH}^{+}, 16 \%)$
191	$(\text{Pr}^i\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPr}^i\text{H}^{+}, 100 \%)$
149	$(\text{Pr}^i\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PH}_2^{+}, 28 \%)$
107	$(\text{H}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PH}^{+}, 16 \%)$
57	$(\text{Bu}^{t+}, 76 \%)$
43	$(\text{Pr}^{i+}, 41 \%)$
41	$(\text{C}_3\text{H}_5^{+}, 63 \%)$

7.2.5 Darstellung von $\text{Bu}^t_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PBu}^t_2\text{FeCl}_2$ (**14**)

3.47 g (14.77 mmol) $\text{FeCl}_2(\text{thf})_{1.5}$ wurden in 200 ml THF mit 4.83 g (14.53 mmol) $\text{Bu}^t_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PBu}^t_2$ zur Reaktion gebracht. Nach Filtration (D4-Glasfilterfritte) wurde das THF im ÖV und schließlich im HV quantitativ entfernt. Man erhielt den Komplex als weißes, in THF schwer lösliches, Pulver.

Ausbeute: 6.67 g (14.52 mmol) = 100 % d. Th.

EA: $C_{19}H_{42}P_2FeCl_2$, MG = 459.25 $gmol^{-1}$

	Fe	P	Cl
ber.:	12.16 %	13.49 %	15.44 %
gef.:	12.25 %	13.45 %	15.59 %

<u>MS:</u> (m/z)	460 ($M^+ (^{37}Cl)$, 2 %)
	458 ($M^+ (^{35}Cl)$, 4 %)
	276 ($Bu^t_2P(CH_2)_3PBu^tH^+$, 17 %)
	275 ($Bu^t_2P(CH_2)_3PBu^{t+}$, 98 %)
	220 ($Bu^tHP(CH_2)_3PBu^{tH+}$, 16 %)
	219 ($Bu^tHP(CH_2)_3PBu^{t+}$, 100 %)
	163 ($Bu^tHP(CH_2)_3PH^+$, 86 %)
	107 ($H_2P(CH_2)_3PH^+$, 43 %)
	57 (Bu^{t+} , 91 %)
	41 ($C_3H_5^+$, 41 %)

7.2.6 Darstellung von $(PEt_3)_2FeCl_2$ (**15**)

Zu 23.40 g (99.61 mmol) $FeCl_2(thf)_{1.5}$ in 200 ml THF gab man 23.50 g (198.88 mmol) PEt_3 , rührte eine Stunde nach und filtrierte von Unlöslichem (D4-Fritte) ab. Das Lösungsmittel wurde teilweise (~100 ml) abgezogen (ÖV). Nach Zugabe von Ether wurde auf -30°C abgekühlt, wodurch man **15** zur Kristallisation brachte. Die olivgrünen Kristalle wurden von der Mutterlauge befreit (Glaskapillare), mit Ether gewaschen und im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 34.22 g (94.25 mmol) = 95 % d. Th.

EA: $C_{12}H_{30}P_2FeCl_2$, MG = 363.07 g mol⁻¹

	Fe	P	Cl
ber.:	15.38 %	17.06 %	19.53 %
gef.:	15.23 %	16.86 %	19.76 %

MS: Zersetzung des Komplexes

7.3 Synthesen von Bisphosphanolefineisen(0)-Komplexen

7.3.1 Darstellung von $DPr^iPP(\eta^2-C_2H_4)_2Fe(0)$ (20)

20.40 g (50.60 mmol) $DPr^iPPFeCl_2$ wurden bei 20°C in 300 ml THF gelöst, und die Lösung wurde unter Rühren bei 0°C mit Ethen gesättigt. Anschließend wurde im Ethengegenstrom ein Überschuß Magnesium* zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde so lange bei 0°C gerührt, bis keine Ethenaufnahme mehr zu beobachten war (ca. 16 h). Bei -10°C wurde das THF im HV abgezogen; es blieb ein fester trockener Rückstand zurück. Dieser wurde bei -10°C in 200 ml kaltem n-Hexan aufgenommen, wobei eine dunkelblaue Lösung entstand. Man filtrierte von Unlöslichem ab (D3-Fritte) und wusch den Rückstand einmal mit kaltem n-Hexan nach; die Temperatur sollte -10°C nicht übersteigen. Das tiefblaue Filtrat wurde bei -78°C abgestellt. Der Komplex kristallisierte in Form blauer Kristalle aus, die bei -78°C mit einer Glaskapillare von der Mutterlauge befreit, mit kaltem n-Pentan gewaschen und im HV bei -30°C getrocknet wurden.

Ausbeute: 15.64 g (36.34 mmol) = 72 % d. Th.

EA: $C_{19}H_{42}P_2Fe \cdot 0,5C_6H_{12}$, MG = 430.42 $gmol^{-1}$

	Fe	P
ber.:	12.98 %	14.39 %
gef.:	13.18 %	14.50 %

MS: (m/z) Zersetzung des Komplexes

IR: (cm^{-1}) 3040 $\nu(C-H_{olefin.})$
1175 $\nu(Fe-C_2H_4)$

7.3.2 Umsetzung von $DPr^iPP(\eta^2-C_2H_4)_2Fe(0)$ (20) mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien zu $DPr^iPP(\eta^4-C_6H_{10})Fe(0)$ (23)

Zu einer Lösung von 3.04 g (7.06 mmol) **20** in 50 ml n-Hexan gab man bei einer Temperatur von $-20^\circ C$ 2 ml 2,3-Dimethylbutadien. Die Lösung wurde auf $20^\circ C$ erwärmt. Dabei ließ sich eine Gasentwicklung beobachten. Nach beendeter Reaktion wurde von Unlöslichem abfiltriert (D4-Fritte) und das Filtrat im ÖV auf die Hälfte eingengt ($20^\circ C$). Das Produkt kristallisierte bei $-78^\circ C$ in Form grüner Kristalle aus, die kapillar von der Mutterlauge befreit und im HV getrocknet wurden.

Ausbeute: 2.14 g (5.16 mmol) = 73 % d. Th.

EA: $C_{21}H_{44}P_2Fe$, MG = 414.38 $gmol^{-1}$

	Fe	P
ber.:	13.48 %	14.95 %
gef.:	13.61 %	15.11 %

<u>MS:</u> (m/z)	414 (M ⁺ , 2 %)
	290 (Pr ⁱ ₂ P(CH ₂) ₃ PPr ⁱ HFe ⁺ , 3 %)
	248 (Pr ⁱ HP(CH ₂) ₃ PPr ⁱ HFe ⁺ , 4 %)
	233 (Pr ⁱ ₂ P(CH ₂) ₃ PPr ⁱ⁺ , 100 %)
	43 (Pr ⁱ⁺ , 21 %)

7.3.3 Umsetzung von $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe(II)}$ (20) mit COD zu $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^4\text{-1,5-C}_8\text{H}_{12})\text{Fe(O)}$ (24)

Zu 5.22 g (12.13 mmol) **20** in 50 ml n-Hexan gab man bei -20°C 10 ml COD. Man ließ die Lösung auf 20°C erwärmen, filtrierte von Unlöslichem ab, (D4-Fritte) engte auf die Hälfte ein und kühlte das Filtrat auf -30°C ab. Man erhielt **24** in kristalliner analysenreiner Form, nachdem man die Mutterlauge abgehebert, die Substanz mit wenig n-Hexan gewaschen und im HV getrocknet hatte.

Ausbeute: 3.16 g (7.17 mmol) = 59 % d. Th.

EA: $\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{P}_2\text{Fe}$, MG = 440.42 g mol⁻¹

	Fe	P
ber.:	12.68 %	14.07 %
gef.:	12.35 %	13.91 %

<u>MS:</u> (m/z)	440 (M ⁺ , 8 %)
	332 (M ⁺ -C ₈ H ₁₂ , 6 %)
	248 (Pr ⁱ HP(CH ₂) ₃ PPr ⁱ HFe ⁺ , 21 %)
	233 (Pr ⁱ ₂ P(CH ₂) ₃ PPr ⁱ⁺ , 100 %)
	148 (Pr ⁱ P(CH ₂) ₃ PH ⁺ , 25 %)
	43 (Pr ⁱ⁺ , 32 %)

7.3.4 Umsetzung von $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe}(0)$ (20) mit COT zu $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Fe}(0)$ (25)

Eine Lösung von 3.16 g (7.34 mmol) **20** in 50 ml n-Hexan wurde bei -30°C vorgelegt und mit 5 ml COT versetzt. Man ließ auf 20°C erwärmen, wobei eine Farbveränderung von tiefblau nach rotviolett eintrat, und eine Substanz ausfiel. Zu dem Reaktionsgemisch wurden 200 ml n-Hexan gegeben, so daß das Präzipitat sich fast vollständig auflöste. Nachdem man von wenig Ungelöstem abfiltriert (D4-Fritte) hatte, wurde das klare Filtrat auf -30°C abgekühlt. **25** fiel in Form von rotbraunen Kristallen aus, die mit Hilfe einer Glaskapillare von der Mutterlauge befreit und bei 20°C im ÖV getrocknet wurden.

Ausbeute: 2.19 g (4.79 mmol) = 65 % d. Th.

EA: $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Fe}$, $\text{MG} = 436.38 \text{ g mol}^{-1}$

	Fe	P
ber.:	12.80 %	14.20 %
gef.:	13.21 %	14.54 %

MS: (m/z) Zersetzung des Komplexes

7.4 Synthesen von Bis(diisopropylphosphino)propanetricarbonyleisen(0) (40) und Bisphosphanolefinmonocarbonyleisen(0)-Komplexen

7.4.1 Umsetzung von $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe}(0)$ (20) mit CO zu $\text{DPr}^i\text{PP}(\text{CO})_3\text{Fe}(0)$ (40)

1.97 g (4.58 mmol) $\text{DPr}^i\text{PPFe}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2$ (**20**) wurden bei -10°C in 50 ml kaltem

n-Hexan gelöst und an der Gasbürette mit CO umgesetzt. Unter Aufnahme von etwas weniger als 3 Äquivalenten CO (gef.: 304 ml, ber.: 330 ml) und Abgabe von etwas weniger als 2 Äquivalenten Ethen (gef.: 191 ml, ber.: 220 ml) entstand eine gelbe Lösung. Man filtrierte von Unlöslichem ab, engte das Filtrat auf die Hälfte ein, und kühlte dieses auf -30°C ab. Aus der Lösung fielen gelbe Kristalle aus, die von der Mutterlauge befreit und im ÖV getrocknet wurden.

Ausbeute: 1.73 g (4.16 mmol) = 91 % d. Th.

EA: $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{P}_2\text{Fe}$, MG = $416.26 \text{ g mol}^{-1}$

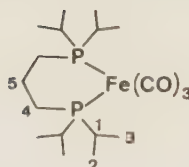
	Fe	P
ber.:	13.42 %	14.88 %
gef.:	13.31 %	14.67 %

<u>MS:</u> (m/z)	416 (M^+ , 14 %)
	388 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 12 %)
	360 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$, 54 %)
	332 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$, 44 %)
	290 ($\text{Pr}^i\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPr}^i\text{HFe}^+$, 96 %)
	248 ($\text{Pr}^i\text{HP}(\text{CH}_2)_3\text{PPr}^i\text{HFe}^+$, 100 %)
	206 ($\text{Pr}^i\text{HP}(\text{CH}_2)_3\text{PH}_2\text{Fe}^+$, 53 %)
	165 ($\text{H}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PH}_2\text{Fe}^+$, 29 %)
	43 (Pr^{i+} , 43 %)

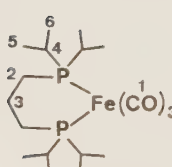
<u>IR:</u> (cm^{-1})	1863 $\nu(\text{Fe-CO})$
	1890 $\nu(\text{Fe-CO})$
	1970 $\nu(\text{Fe-CO})$

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (GT; d_8 -THF; 81.0 MHz) δ = 54.7 ppm

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR: (GT; d_8 -THF; 400.1 MHz)

	Kern	δ /ppm	$J_{(\text{HH})}$ Hz
	1	2.13	$J_{45} = 6.1$
	2	1.21	
	3	1.17	
	4	1.51	
	5	1.88	

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (40°C; d_8 -THF; 75.5 MHz)

	Kern	δ /ppm	Multipl.	J_{CH} Hz	$J_{(\text{P,C}+\text{P}',\text{C})}$ Hz
	1	223.4	s	-	17.9
	2	21.9	t	129 ± 2	24.4
	3	21.7	t	129 ± 1	6.4
	4	30.0	d	128 ± 1	24.8
	5	18.9	q	127 ± 1	-
	6	18.2	q	127 ± 1	-

7.4.2 Umsetzung von $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_{10})\text{Fe}(0)$ (23) mit CO zu $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_{10})(\text{CO})\text{Fe}(0)$ (41)

1.84 g (4.44 mmol) 23 wurden bei 20°C in 50 ml n-Hexan gelöst und unter CO-Atmosphäre gerührt. Die grüne Lösung verfärbte sich nach gelb. Man filtrierte die Reaktionsmischung über eine D4-Fritte und kühlte das Filtrat auf -30°C ab. 41 fiel nach Abdrücken der Mutterlauge und Trocknen im ÖV in analysenreiner Form an.

Ausbeute: 1.63 g (3.68 mmol) = 83 %

EA: $C_{22}H_{44}P_2OFe$, MG = 442.39 g mol⁻¹

	Fe		P
ber.:	12.62 %	14.00 %	
gef.:	12.63 %	13.76 %	

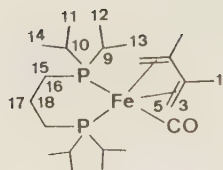
MS: (m/z) 442 (M⁺, 8 %)
 360 (M⁺-C₆H₁₀, 35 %)
 332 (Prⁱ₂P(CH₂)₃PPrⁱ₂Fe⁺, 44 %)
 290 (Prⁱ₂P(CH₂)₃PPrⁱHFe⁺, 73 %)
 248 (PrⁱHP(CH₂)₃PPrⁱHFe⁺, 49 %)
 223 (Prⁱ₂P(CH₂)₃PPrⁱ⁺, 100 %)
 148 (PrⁱP(CH₂)₃PH⁺, 45 %)
 43 (Prⁱ⁺, 88 %)
 41 (C₃H₅⁺, 79 %)

IR: (cm⁻¹) 1856 ν(Fe-CO)
 3027 ν(C-H_{olefin.})

³¹P{¹H}-NMR: (GT; d₈-THF; 32.4 MHz) δ = 55.2 ppm

¹H{³¹P}-NMR: (27°C; d₈-THF; 400.1 MHz)

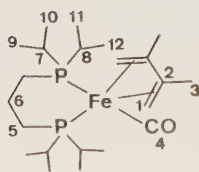
Kern	δ/ppm	J _{HH} /Hz	J _{HP} /Hz
1	2.08	J ₃₅ =	1.5
3	0.87	J ₁₅₁₆ ~	-14.0



5	-0.80	$J_{1517} \sim 11.4$
9	2.27	$J_{1518} \sim 3.8$
10	2.11	$\Sigma J_{3P} = 4.7$
11	1.22	$\Sigma J_{5P} = 13.2$
12	1.20	
13	1.18	
14	1.17	
15	1.61	

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (40°C; d_8THF ; 75.5 MHz)

Kern	δ/ppm	Multipl.	J_{CH}/Hz	$J_{(\text{P,C}+\text{P}',\text{C})}/\text{Hz}$
1	36.3	t	151 ± 1	8.4
2	91.7	s	-	-
3	21.1	q	125 ± 1	-
4	219.7	s	-	33.4
5	23.1	t	-	20.5
6	21.5	t	-	4.5
7	30.7	d	127 ± 1	9.5
8	30.1	d	127 ± 1	24.6
9	20.6	q	126 ± 1	3.5
10	20.0	q	126 ± 1	3.4
11	19.6	q	126 ± 1	-
12	19.4	q	126 ± 1	1.9



7.4.3 Umsetzung von $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^4\text{-1,5-C}_8\text{H}_{12})\text{Fe(0)}$ (24) mit CO zu $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^4\text{-1,3-C}_8\text{H}_{12})(\text{CO})\text{Fe(0)}$ (42)

Eine Lösung von 1.02 g (2.32 mmol) **24** in 50 ml n-Hexan wurde bei 20°C unter

CO-Atmosphäre gerührt, bis ein Farbumschlag von grün nach gelb zu beobachten war. Man filtrierte von wenig Unlöslichem ab (D4-Glasfilterfritte) und stellte das Filtrat bei -30°C ab. **42** kristallisierte als gelbe Substanz aus. Diese wurde kapillar isoliert und im ÖV bei 20°C getrocknet.

Ausbeute: 0.91 g (1.94 mmol) = 84 % d. Th.

EA: $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{OP}_2\text{Fe}$, MG = $468.43 \text{ g mol}^{-1}$

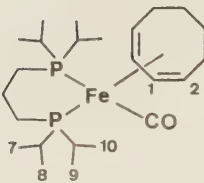
	Fe	P
ber.:	11.92 %	13.22 %
gef.:	11.89 %	13.29 %

MS: (m/z) 468 (M^+ ; 2 %)
 360 ($\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{12}$, 29 %)
 332 ($\text{M}^+ - \text{CO} - \text{C}_8\text{H}_{10}$, 32 %)
 290 ($\text{Pr}^i_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPr}^i\text{HFe}^+$, 52 %)
 248 ($\text{Pr}^i\text{HP}(\text{CH}_2)_3\text{PPr}^i\text{HFe}^+$, 40 %)
 233 ($\text{Pr}^i_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPr}^i$, 100 %)
 43 (Pr^{i+} , 63 %)
 41 (C_3H_5^+ , 60 %)

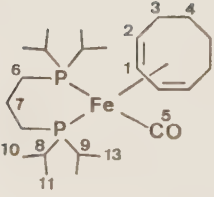
IR: (cm^{-1}) 1853 $\nu(\text{Fe-CO})$
 3013 $\nu(\text{C-H}_{\text{olefin.}})$

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (GT; d_8 -THF; 32.4 MHz) δ = 47.2 ppm

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR: (27°C; d_8 -THF; 200.1 MHz)

	Kern	δ/ppm
	1	4.75
	2	2.34
	7	1.39
	8	1.13
	9	1.12
	10	0.97

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (40°C; d_8 -THF; 75.5 MHz)

	Kern	δ/ppm	Multipl.	J_{CH}/Hz	$J_{(\text{P,C}+\text{P',C})}/\text{Hz}$
	1	91.6	d	159±1	-
	2	48.4	d	142±1	-
	3	27.3	t	126±1	-
	4	26.5	t	124±2	-
	5	231.4	s	-	9.6
	6	21.0	t	126±2	19.6
	7	22.5	t	126±2	8.9
	8	32.5	d	125±2	23.1
	9	22.3	d	126±2	10.1
	10	20.9	q	126±2	4.7
	11	19.3	q	126±2	-
	12	18.8	q	126±1	-
	13	16.5	q	126±1	5.9

7.4.4 Umsetzung von $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^4\text{-1,5-C}_8\text{H}_{12})\text{Fe}(0)$ (**24**) mit CO zu $\text{DPr}^i\text{PP}(\text{CO})_3\text{Fe}(0)$ (**40**) und freiem Cycloocta-1,3-dien und Cycloocta-1,5-dien.

2.05 g (4.66 mmol) **24** wurden in 50 ml n-Hexan gelöst an der Gasbürette unter CO-Atmosphäre gerührt, bis keine CO-Aufnahme mehr zu beobachten war. Die Reaktion dauerte ca. einen Tag, wobei **24** unter Aufnahme von 3 Äquivalenten CO (ber.: 335 ml, gef.: 353 ml) zu **40** reagierte. Das Lösungsmittel wurde am ÖV abkondensiert und gaschromatographisch analysiert.

Man erhielt 0.37 g (3.42 mmol) COD-1,3 und 0.09 g (0.8 mmol) COD-1,5; das entspricht 91 % der zu erwartenden Menge bezogen auf den eingesetzten Komplex **24**. Der Rückstand wurde aus 50 ml n-Hexan umkristallisiert und durch IR- und MS-Vergleich als **40** identifiziert.

Ausbeute: 1.76 g (4.23 mmol) = 91 % d. Th.

7.5 Darstellung von $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Fe}(0)$ (**26**)

Eine Lösung von 2.50 g (6.42 mmol) **11** und 1.6 g (12.84 mmol) C_{10}H_8 in 100 ml THF wurde bei 0°C mit Magnesium* im Überschuß gerührt. Das anfangs farblose Gemisch wurde grün. Nach 16 h kondensierte man das THF im ÖV bei 20°C ab, nahm den Rückstand in n-Hexan auf, filtrierte über eine D4-Glasfilterfritte von Unlöslichem ab und engte das Filtrat auf 20 ml ein. **26** kristallisierte bei -78°C aus der grünen Lösung aus. Die überstehende Mutterlauge wurde bei -78°C abgedrückt (Glaskapillare) und das mikrokristalline Produkt im HV bei 20°C getrocknet sowie vom freien Naphthalin befreit.

Ausbeute: 1.82 g (4.08 mmol) = 64 % d. Th.

EA: $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{Fe}$ MG = 446.38 g mol^{-1}

	Fe	P
ber.:	12.45 %	13.69 %
gef.:	12.51 %	13.88 %

MS: (m/z) 446 (M^+ , 2 %)
 318 ($\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_8$, 1 %)
 276 ($\text{Pr}_2^i\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPr}^i\text{HFe}^+$, 4 %)
 219 ($\text{Pr}_2^i\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPr}^{i+}$, 100 %)
 128 ($\text{C}_{10}\text{H}_8^+$, 45 %)
 43 (C_3H_7^+ , 23 %)

7.6 Synthesen von Bisphosphan(η^5 -cyclohexadienyl)- und Bisphosphan(*endo*- η^5 -ethylcyclohexadienyl)hydrido-eisen(II)-Komplexen

7.6.1 Darstellung von $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)(\text{H})\text{Fe}(\text{II})$ (30)

7.07 g (17.54 mmol) **12** wurden in 200 ml THF gelöst und nach Zufügen von 5 ml CHD auf 0°C abgekühlt. Man gab zu der gut gerührten Lösung Magnesium* im Überschuß und ließ 18 h bei 0°C reagieren. Das Reaktionsgemisch färbte sich orangerot. Anschließend rührte man bei 20°C eine Stunde nach, kondensierte im ÖV das Lösungsmittel ab und nahm den Rückstand in 200 ml n-Hexan auf. Man filtrierte über eine D4-Fritte ab, engte auf 50 ml ein und kühlte das Filtrat auf -30° ab. **30** erhielt man in Form orangeroter Kristalle, die unter Verwendung einer Glaskapillare von der Mutterlauge befreit, zweimal mit n-Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet wurden.

Ausbeute: 5.73 g (13.90 mmol) = 79 % d. Th.

EA: $C_{21}H_{42}P_2Fe$, MG = 412.36 gmol⁻¹

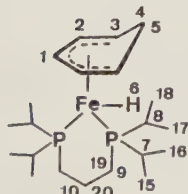
	Fe	P
ber.:	13.54 %	15.02 %
gef.:	13.47 %	14.96 %

MS: (m/z) 412 (M⁺, 5 %)
 332 (M⁺-C₆H₈, 7 %)
 290 (Prⁱ₂P(CH₂)₃PPrⁱHFe⁺, 14 %)
 248 (PrⁱHP(CH₂)₃PPrⁱHFe⁺, 28 %)
 233 (Prⁱ₂P(CH₂)₃PPrⁱ⁺, 64 %)
 79 (C₆H₇⁺, 28 %)
 43 (Prⁱ⁺, 100 %)

IR: (cm⁻¹) 1900 ν(Fe-H)
 2760 ν(C-H_{exo})

³¹P{¹H}-NMR: (GT; d₈-THF; 32.4 MHz) δ = 71.3 ppm

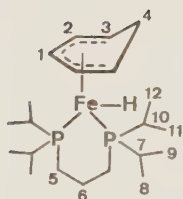
¹H{³¹P}-NMR: (-10°C; d₈-THF; 400.1 MHz)

	Kern	δ/ppm	J _{HH} /Hz	J _{HP} /Hz
	1	5.62	J _{1P} ~ 0	
	2	4.52	J _{5P} ~ 5	
	3	2.02	J _{6P} = 72.8	
	4	2.34	J ₁₂ = 5.2	
	5	1.90	J ₂₃ = 6.8	
	6	-19.19	J ₃₄ = 6.1	
	7	2.21	J ₃₅ ~ 0	

8	1.95	$J_{45} = -12.2$
9	1.67	
19	1.29	
10	1.10	
20	1.10	
15	1.16	
16	1.19	
17	1.13	
18	1.05	

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (-30°C ; $\text{d}_8\text{-THF}$; 75.5 MHz)

Kern	δ/ppm	Multipl.	J_{CH}/Hz	$J_{(\text{P},\text{C}+\text{P}',\text{C})}/\text{Hz}$
1	74.3	d	166 ± 2	-
2	88.3	d	162 ± 2	-
3	~ 35.4	d(breit)	154 ± 4	-
4	28.2	t	126 ± 1	-
			129 ± 1	-
5	24.2	t	126 ± 2	20.0
6	23.0	t	-	-
7	32.5	d	126 ± 2	~ 29.3
10	29.9	d	126 ± 2	~ 7.0
8	20.3	q	128 ± 1	-
9	19.5	q	126 ± 1	-
11	19.3	q	126 ± 1	-
12	18.4	q	126 ± 1	-



7.6.2 Umsetzung von $\text{DPr}^{\text{i}}\text{PP}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe(0)}$ (20**) mit CHD zu $\text{DPr}^{\text{i}}\text{PP}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{Et-en-do})(\text{H})\text{Fe(II)}$ (**31**)**

Zu einer Lösung von 3.14 g (7.30 mmol) **20** in 50 ml n-Hexan pipettierte man bei -20°C 5 ml CHD. Man ließ auf 20°C erwärmen, wobei ein Farbumschlag von blau nach orange zu beobachten war. Nachdem man die Lösung 1 h bei 20°C hatte nachreagieren lassen, wurde von Unlöslichem abfiltriert (D4-Fritte) und das Filtrat auf -30°C abgekühlt. **31** kristallisierte als orangegelbe Substanz aus. Die Mutterlauge wurde mit Hilfe einer Glaskapillare abgedrückt, der Rückstand einmal mit wenig n-Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 2.78 g (6.31 mmol) = 86 % d. Th.

EA: $\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{P}_2\text{Fe}$, $\text{MG} = 440.42 \text{ g mol}^{-1}$

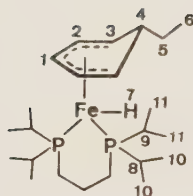
	Fe	P
ber.:	12.68 %	14.07 %
gef.:	12.46 %	13.97 %

MS: (m/z) 440 (M^+ , 8 %)
 332 ($\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{12}$, 6 %)
 248 ($\text{Pr}^{\text{i}}\text{HP}(\text{CH}_2)_3\text{PPr}^{\text{i}}\text{HFe}^+$, 34 %)
 233 ($\text{Pr}_2^{\text{i}}\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPr}^{\text{i}+}$, 100 %)
 43 ($\text{Pr}^{\text{i}+}$, 76 %)
 41 (C_3H_5^+ , 48 %)

IR: (cm^{-1}) 1820 $\nu(\text{Fe-H})$
 2750 $\nu(\text{C-H}_{\text{exo}})$

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (GT; d_8 -THF; 32.4 MHz) $\delta = 65.4$ ppm

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR: (-80°C ; d_8 -THF; 400.1 MHz)

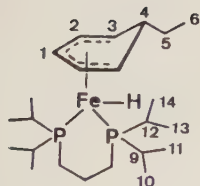


Kern	δ/ppm	J_{HH}/Hz	J_{HP}/Hz
1	6.12	$J_{12} = 4.7$	
2	4.42	$J_{13} = 1.2$	
3	1.40	$J_{23} = 6.5$	
4	1.80	$J_{34} \sim 0$	
5	2.22	$J_{45} = 6.9$	
6	0.86	$J_{56} = 7.5$	
7	-3.03 (breit)		
8	1.60	$J_{810} = 7.2$	
9	1.50	$J_{911} = 7.2$	
10	1.09	$J_{1213} = -13.9$	
11	1.23	$J_{1214} = 3.2$	
12	1.29	$J_{1215} \sim 10.7$	
14	2.03	$J_{1314} \sim 8.0$	
		$J_{1415} = -13.8$	
		$\Sigma J_{2\text{P}} = 6.2$	
		$J_{4\text{P}} = 6.3$	

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR: (27°C ; d_8 -THF; 400.1 MHz)

7	-3.53	$J_{7\text{P}} = 58.6$
---	-------	------------------------

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (-20°C ; d_8 -THF; 75.5 MHz)



Kern	δ/ppm	Multipl.	J_{CH}/Hz	$J_{(\text{P}, \text{C} + \text{P}'; \text{C})}/\text{Hz}$
1	75.3	d	168 ± 2	-
2	85.8	d	160 ± 2	-
3	36.4	d	158 ± 2	-
4	38.8	d	126 ± 2	-
5	32.2	t	125 ± 1	-
6	12.5	q	123 ± 1	-
7	25.5	t	126 ± 2	21.5
8	21.9	t	130 ± 2	4.4
9	31.8	d	124 ± 2	9.2
12	29.4	d	123 ± 2	23.2
10	20.1	q	126 ± 1	-
11	19.7	q	126 ± 1	-
13	19.4	q	126 ± 1	-
14	18.6	q	126 ± 1	-

7.6.3 Darstellung von $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)(\text{H})\text{Fe}(\text{II})$ (32)

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)(\text{H})\text{Fe}(\text{II})$ 30.

Ansatz: 2.22 g (5.71 mmol) $\text{DPr}^i\text{PEFeCl}_2$ (11)

Ausbeute: 1.68 g (4.22 mmol) = 74 % d. Th.

EA: $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{Fe}$, MG = $398.34 \text{ g mol}^{-1}$

	Fe	P
ber.:	14.02 %	15.55 %
gef.:	14.20 %	15.61 %

MS: (m/z)

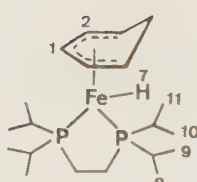
398	(M ⁺ , 19 %)
398	(M ⁺ -2H, 18 %)
318	(M ⁺ -C ₆ H ₈ , 9 %)
276	(Pr ⁱ ₂ P(CH ₂) ₂ PPr ⁱ HFe ⁺ , 41 %)
234	(Pr ⁱ HP(CH ₂) ₂ PPr ⁱ HFe ⁺ , 60 %)
219	(Pr ⁱ ₂ P(CH ₂) ₂ PPr ⁱ⁺ , 34 %)
192	(Pr ⁱ ₂ P ₂ Pr ⁱ H ⁺ , 34 %)
79	(C ₆ H ₇ ⁺ , 59 %)
43	(Pr ⁱ⁺ , 100 %)
41	(Pr ⁱ⁺ , 60 %)
27	(C ₂ H ₃ ⁺ , 43 %)

IR: (cm⁻¹)

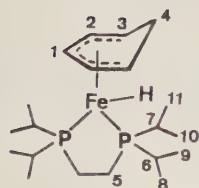
1885	ν(Fe-H)
2730	ν(C-H _{exo})

³¹P{¹H}-NMR: (GT; d₈-THF; 32.4 MHz) δ = 118.4 ppm

¹H{³¹P}-NMR: (-30°C; d₈-THF; 200.1 MHz)

	Kern	δ/ppm	J _{HH} /Hz	J _{HP} /Hz
	1	5.73	J ₁₂ = 4.8	
	2	4.36	J ₂₃ ~ 6.4	
	7	-19.74	J _{7P} = 69.0	
	8	1.16	J _{8P} = 9.9	
	9	1.07	J _{9P} = 13.6	
	10	1.02	J _{10P} = 14.2	
	11	0.85	J _{11P} = 12.9	

¹³C{¹H}-NMR: (40°C; d₈-THF; 75.5 MHz)



Kern	δ/ppm	Multipl.	J_{CH}/Hz	$J_{(\text{P,C}+\text{P}',\text{C})}/\text{Hz}$
1	74.3	d	168 ± 1	-
2	89.0	d	162 ± 1	-
3	34.3	d	159 ± 1	-
4	28.2	t	127 ± 2	-
5	23.1	t	130 ± 2	36.1
6	29.4	d	125 ± 2	30.0
7	29.2	d	-	7.6
8	20.2	q	126 ± 1	3.6
9	19.2	q	126 ± 1	-
10	19.2	q	126 ± 1	-
11	18.9	q	126 ± 1	-

7.6.4 Umsetzung von $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe}(0)$ (21) mit CHD zu $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{Et-endo})(\text{H})\text{Fe}(\text{II})$ (33)

Eine Lösung von 2.31 g (5.94 mmol) **11** in 100 ml THF wurde bei 0°C mit Ethen gesättigt und unter kräftigem Rühren mit Magnesium* (Überschuß) zur Reaktion gebracht. Nach kurzer Zeit setzte eine rasante Ethenaufnahme ein, und das Reaktionsgemisch färbte sich von farblos über violett nach tiefblau. Sobald die Ethenaufnahme merklich langsamer geworden war, wurden 5 ml CHD zupipettiert. Man ließ die Mischung auf 20°C erwärmen, wobei ein Farbumschlag von grün nach orange zu beobachten war. Das THF wurde bei 20°C im ÖV abkondensiert und der Rückstand in 100 ml n-Hexan aufgeschlämmt. Man filtrierte über eine D4-Fritte vom Magnesium* und MgCl_2 ab, engte das Filtrat auf die Hälfte ein und ließ **33** bei -30°C kristallisieren. Die Mutterlauge wurde mit einer Glaskapillare entfernt und die Kristalle bei 20°C im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 1.54 g (3.61 mmol) = 61 % d. Th.

EA: $C_{22}H_{44}P_2Fe$, MG = 426.39 g mol⁻¹

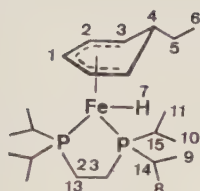
	Fe	P
ber.:	13.10 %	14.53 %
gef.:	12.89 %	14.49 %

MS: (m/z) 426 (M⁺, 20 %)
 424 (M⁺-2H, 19 %)
 318 (M⁺-C₈H₁₂, 11 %)
 276 (Prⁱ₂P(CH₂)₂PPrⁱHFe⁺, 60 %)
 234 (PrⁱHP(CH₂)₂PPrⁱHFe⁺; 100 %)
 192 (Prⁱ₂P₂PrⁱH⁺, 53 %)
 79 (C₆H₇⁺, 61 %)
 43 (Prⁱ⁺, 90 %)
 41 (C₃H₅⁺, 56 %)
 27 (C₂H₃⁺, 61 %)

IR: (cm⁻¹) 1895 ν(Fe-H)
 2725 ν(C-H_{exo})

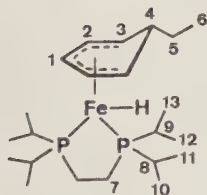
³¹P{¹H}-NMR: (GT; d₈-THF; 32.4 MHz) δ = 115.9 ppm

¹H{³¹P}-NMR: (27°C; d₈-THF; 400.1 MHz)



Kern	δ/ppm	J_{HH}/Hz J_{HP}/Hz
1	5.78	$J_{7\text{P}} = 59.0$
2	4.24	$J_{12} = 4.9$
3	1.72	$J_{23} = 6.4$
4	1.95	$J_{45} = 6.7$
5	2.08	$J_{56} = 7.5$
6	0.84	$J_{814} = 7.1$
7	-4.74	$J_{914} = 7.3$
8	0.95	$J_{1015} = 7.0$
9	1.09	$J_{1115} = 6.9$
10	1.04	$J_{1\text{P}} \sim 1$
11	1.33	$\Sigma J_{2\text{P}} = 5.5$
		$J_{4\text{P}} \sim 6.5$
		$J_{8\text{P}} = 13.1$
		$J_{9\text{P}} = 13.5$
		$J_{10\text{P}} = 9.4$
		$J_{11\text{P}} = 12.9$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (40°C; d_8 -THF; 75.5 MHz)



Kern	δ/ppm	Multipl.	J_{CH}/Hz	$J_{(\text{P,C+P',C})}/\text{Hz}$
1	78.4	d	167 ± 2	-
2	87.2	d	160 ± 2	-
3	38.0	d	156 ± 2	-
4	39.9	d	124 ± 4	-
5	31.9	t	124 ± 2	-
6	12.3	q	124 ± 1	-
7	22.7	t	130 ± 2	38.5
8	29.2	d	132 ± 4	24.5

9	27.5	d	132±4	8.2
10	20.4	q	128±2	4.3
11	19.7	q	127±2	-
12	18.6	q	129±2	-
13	18.3	q	125±2	-

7.6.5 Darstellung von $\text{DPr}^i\text{PM}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)(\text{H})\text{Fe}(\text{II})$ (34)

Die Synthese wurde in der gleichen Weise durchgeführt wie im Falle der Darstellung von $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)(\text{H})\text{Fe}(\text{II})$ (30), allerdings führte man die Reduktion mit Magnesium* bei -30°C durch.

Ansatz: 5.50 g (14.66 mmol) $\text{DPr}^i\text{PM}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)(\text{H})\text{Fe}(\text{II})$ (10)

Ausbeute: 2.37 g (6.17 mmol) = 42 % d. Th.

EA: $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{Fe}$, MG = $384.31 \text{ g mol}^{-1}$

	Fe	P
ber.:	14.53 %	16.16 %
gef.:	14.10 %	15.40 %

MS: (m/z) 384 (M^+ , 3 %)
 382 ($\text{M}^+ - 2\text{H}$, 6 %)
 262 ($\text{Pr}_2^i\text{PCH}_2\text{PPr}^i\text{HFe}^+$, 17 %)
 220 ($\text{Pr}^i\text{HPCH}_2\text{PPr}^i\text{HFe}^+$, 24 %)
 205 ($\text{Pr}_2^i\text{PCH}_2\text{PPr}^{i+}$, 100 %)
 163 ($\text{Pr}^i\text{HPCH}_2\text{PPr}^{i+}$, 64 %)
 79 (C_6H_7^+ , 38 %)

43 ($\text{Pr}^{\text{I}+}$, 66 %)

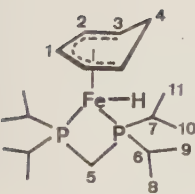
41 (C_3H_5^+ , 38 %)

IR: (cm^{-1}) 1812 $\nu(\text{Fe-H})$

2745 $\nu(\text{C-H}_{\text{exo}})$

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (GT; d_8 -THF; 32.4 MHz) $\delta = 58.5$ ppm; $J_{\text{PH}} = 45.0$ Hz

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (-30°C ; d_8 -THF; 75.5 MHz)

	Kern	δ/ppm	Multipl.	J_{CH}/Hz	$J_{(\text{P},\text{C}+\text{P}',\text{C})}/\text{Hz}$
	1	76.1	d	168±1	-
	2	86.7	d	160±1	-
	3	30.8	d	160±1	-
	4	28.0	t	129±2	-
	5	30.6	t	131±1	29.2
	6	29.9	d	126±2	3.4
	7	28.3	d	130±2	22.5
	8	19.8	q	126±1	-
	9	19.5	q	126±1	-
	10	19.0	q	126±1	-
	11	19.0	q	126±1	-

7.6.6 Darstellung von $(\text{PEt}_3)_2(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)(\text{H})\text{Fe}(\text{II})$ (35)

Die Darstellung erfolgte analog zur Synthese von $\text{DPr}^{\text{I}}\text{PP}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)(\text{H})\text{Fe}(\text{II})$ 30. Die Reduktion führte man aber im Unterschied zu der dort beschriebenen Präparation bei -30°C durch. Man erhielt 35 als rotbraunes kristallines Produkt, das bei 0°C aus n-Pentan umkristallisiert wurde.

Ansatz: 5.27 g (14.52 mmol) $(\text{PEt}_3)_2\text{FeCl}_2(\text{II})$ (15)

Ausbeute: 2.51 g (6.74 mmol) = 46 % d. Th.

EA: $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{Fe}$, MG = 372.30 g mol^{-1}

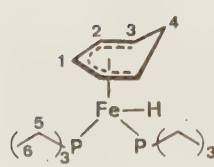
	Fe	P
ber.:	15.00 %	16.64 %
gef.:	14.70 %	16.40 %

MS: (m/z) 372 (M^+ , 1 %)
 292 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_8$, 8 %)
 78 (C_6H_6^+ , 100 %)
 27 (C_2H_3^+ , 17 %)

IR: (cm^{-1}) 1838 $\nu(\text{Fe-H})$
 2760 $\nu(\text{C-H}_{\text{exo}})$

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (-80°C ; d_8 -THF; 32.4 MHz) δ = 62.4 ppm; 52.2 ppm; J_{PP} = 23.8 Hz

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (-80°C ; d_8 -THF; 75.5 MHz)

	Kern	δ/ppm	Multipl.	J_{CH}/Hz	$J_{(\text{P,C}+\text{P}',\text{C})}/\text{Hz}$
	1	75.5	d	168±1	-
	2	88.7	d	161±1	-
	2'	90.3	d	164±1	-
	3	30.5	d	160±1	-
	3'	36.2	d	159±1	-
	4				

4	27.4	t	130±2	-
5	23.6	t	126±2	19.1
5'	22.7	t	125±2	16.6
6	8.4	q	126±1	-

7.6.7 Umsetzung von $(\text{PEt}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe(0)}$ (22) mit CHD zu $(\text{PEt}_3)_2(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{Et-en-do})(\text{H})\text{Fe(II)}$ (36)

Die Reaktion wurde durchgeführt wie unter der Darstellung von **33** beschrieben. Da es sich jedoch bei **36** um ein rotbraunes Öl handelte, wurde der Komplex so isoliert, daß man das n-Hexan bei 20°C im HV abkondensierte.

Ansatz: 7.89 g (21.73 mmol) $(\text{PEt}_3)_2\text{FeCl}_2(\text{II})$ (15)

Ausbeute: 4.34 g (10.84 mmol) = 50 % d. Th.

EA: $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Fe}$, MG = $400.35 \text{ g mol}^{-1}$

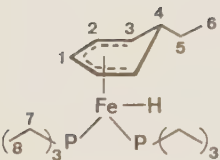
	Fe	P
ber.:	13.95 %	15.47 %
gef.:	14.46 %	15.86 %

MS: (m/z) 400 (M^+ , 7 %)
 292 ($\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{12}$, 59 %)
 118 (PEt_3^+ , 43 %)
 90 (PEt_2H^+ , 64 %)
 62 (PEtH_2^+ , 100 %)
 27 (C_2H_3^+ , 43 %)

IR: (cm⁻¹) 1828 ν (Fe-H)
 2760 ν (C-H_{exo})

³¹P{¹H}-NMR: (-30°C; d₈-THF; 32.4 MHz) δ = 54.4 ppm; J_{PH} = 58.0 Hz

¹³C{¹H}-NMR: (-30°C; d₈-THF; 75.5 MHz)

	Kern	δ /ppm	Multipl.	J _{CH} /Hz	J _{(P,C+P',C)'/Hz}
	1	77.1	d	168±2	-
	2	87.8	d	160±2	-
	3	34.1	d	160±2	-
	4	38.8	d	125±2	-
	5	31.8	t	125±1	-
	6	12.5	q	124±1	-
	7	20.8	t	126±2	19.3
	8	8.1	q	127±1	-

7.7 Eisen katalysierte Reaktionen von CHD mit Ethen und Synthese von Cp(η⁴-C₁₀H₁₆)Co(I) (9)

7.7.1 Katalytische Synthese von 5-Ethylcyclohexa-1,3-dien (2) und cis-5,6-Diethylcyclohexa-1,3-dien (3) aus CHD und Ethen

Eine Lösung von 0.88 g (2.06 mmol) DPrⁱPE(η⁵-C₆H₆Et-*endo*)(H)Fe(II) (33) in 50 ml n-Hexan und 20 ml CHD wurden im Autoklaven unter einem Ethendruck von 30 bar auf 50°C erhitzt. Die Reaktion wurde nach drei Tagen abgebrochen. Man beobachtete zu diesem Zeitpunkt keinen merklichen Druckabfall mehr. Das Reaktionsgemisch wurde unter Argon aus dem Autoklaven gehebert. Die leicht flüchtigen Bestandteile wurden im ÖV bei 20°C abkondensiert. Durch GC-Analyse konnte festgestellt werden, daß

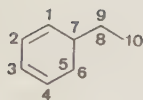
es sich bei diesem Kondensat im wesentlichen um n-Hexan und CHD handelte. Der ölige Rückstand wurde im HV bei 40°C umkondensiert und durch präparative GC aufgetrennt. Man erhielt **2** und **3** als klare farblose Flüssigkeiten in reiner Form. Weitere Untersuchungen zeigten, daß es sich bei **3** ausschließlich um das cis-5,6-Diethylcyclohexa-1,3-dien handelte. So ergab sich aus der ^1H -NMR, daß **3** kein Isomerengemisch war. Durch Umsetzung von **3** mit **8** zu **9** und anschließende NMR-spektroskopische Untersuchung von **9** konnte bewiesen werden, daß das cis-Isomere vorlag.

Ausbeute: **2** 0.79 g (7.30 mmol)
 C_8H_{12} , MG = 108.19 g mol^{-1}

MS: (m/z) 108 (M^+ , 20 %)
 79 (C_6H_7^+ , 100 %)

^1H -NMR: (27°C; d_8 -THF; 400.1 MHz)

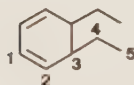
	Kern	δ/ppm	J_{HH}/Hz
	1	5.75	$J_{78} = 6.6$
	2	5.85	$J_{79} = 7.0$
	3	5.85	$J_{89} = -13.2$
	4	5.68	
	5	2.22	
	6	1.95	
	7	1.95	
	8	1.45	
	9	1.39	
	10	0.92	



Ausbeute: 3 5.87 g (43.09 mmol) = 22 ton
 $C_{10}H_{16}$; MG = 136.24 g mol⁻¹

MS: (m/z) 136 (M⁺, 16 %)
 107 (C₈H₁₁⁺, 35 %)
 79 (C₆H₇⁺, 100 %)
 29 (C₂H₅⁺, 20 %)

¹H-NMR: (27°C; d₈-THF; 400.1 MHz)

	Kern	δ/ppm	J _{HH} /Hz
	1	5.86	Σ J ₁₂ = 10.6
	2	5.74	
	3	2.19	
	4	1.41	
	5	0.91	

7.7.2 Umsetzung von Cp(η²-C₂H₄)₂Co(I) (**8**) mit cis-5,6-Diethylcyclohexa-1,3-dien (**3**) zu Cp(η⁴-C₁₀H₁₆)Co(I) (**9**)

Man legte eine Lösung von 2.12 g (11.77 mmol) **8** in 20 ml n-Hexan vor und pipettierte bei 0°C 2.0 ml (~ 1.68 g = 12.33 mmol) **3** dazu. Das Reaktionsgemisch wurde auf 20°C erwärmt, wobei das Entweichen eines Gases beobachtet werden konnte. Es wurde über eine D4-Glasfilterfritte von Unlöslichem abfiltriert; das Filtrat wurde eingeeengt und auf -78°C abgekühlt. **9** kristallisierte als rotbraune Substanz aus. Diese wurde kapillar isoliert und nach Waschen mit wenig n-Pentan bei -30°C im HV getrocknet (Schmelzpunkt: <0°C).

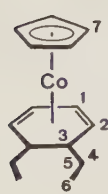
Ausbeute: 2.02 g (7.76 mmol) = 66 % d. Th.

EA: MG = 260.27 g mol⁻¹

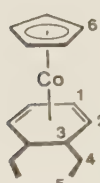
	Co	C	H
ber.:	22.64 %	69.22 %	8.13 %
gef.:	22.58 %	69.10 %	8.13 %

MS: (m/z) 260 (M⁺, 85 %)
 258 (M⁺-2H, 100 %)
 193 (η^4 -C₁₀H₁₆Co⁺, 28 %)
 165 (η^4 -C₈H₁₂Co⁺, 45 %)
 124 (CpCo⁺, 25 %)
 29 (C₂H₅⁺, 22 %)

¹H-NMR: (27°C; d₈-THF; 200.1MHz)

	Kern	δ /ppm	J _{HH} /Hz
	1	4.85	$\Sigma J_{12} = 7.1$
	2	3.13	$\Sigma J_{23} = 4.1$
	3	1.81	$J_{45} = -12.5$
	4	1.14	
	5	0.62	
	6	0.82	
	7	4.71	

^{13}C -NMR: (40°C; d_8 -THF; 75.5 MHz)

	Kern	δ/ppm	Multipl.	J_{CH}/Hz
	1	76.7	d	153±1
	2	55.9	d	168±1
	3	44.1	d	130±1
	4	27.5	t	125±1
	5	12.9	q	124±1
	6	80.4	d	175±1

7.7.3 Katalytische Darstellung von Triethylcyclohexadien (4) und Diethylvinylcyclohexadien (5)

3.34 g (8.34 mmol) **36** wurden in 50 ml reinem n-Hexan gelöst und nach Zugabe von 20 ml CHD in einen Autoklaven gefüllt. Nachdem 30 bar Ethen aufgepreßt waren, erhitze man auf 50°C.

Nach drei Tagen war keine Ethenaufnahme mehr zu beobachten. Der Autoklaveninhalt wurde unter Argon ausgefüllt und im HV umkondensiert. Mit Hilfe der präparativen GC konnten **4** und **5** aus dem Kondensat isoliert werden. Beide Verbindungen ließen sich jedoch unter den hierbei gewählten Bedingungen nicht trennen. Daher wurden die folgenden Daten aus dem Gemisch beider Substanzen erhalten.

Ausbeute: 0.33 g Σ **4** und **5**

MS: (m/z) 164 (M^+ , 30 %)
 135 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 80 %)
 107 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{C}_2\text{H}_5$, 82 %)
 79 (C_6H_7^+ , 100 %)
 29 (C_2H_5^+ , 20 %)

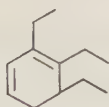
Die beiden Komponenten sind im MS-Spektrum nicht unterscheidbar.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (27°C ; CDCl_3 ; 50.3 MHz)

Komponente 4

Mögliche Strukturen der Komponente 4

δ/ppm Multipl.

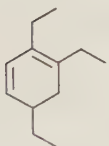


140.8 s

137.1 s

121.0 d

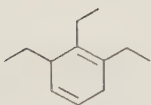
119.6 d



35.5 d

32.9 t

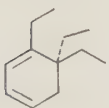
29.7 t



28.1 t

27.4 t

12.6 q



11.7 q

11.1 q

Komponente 5

Mögliche Strukturen von Komponente 5

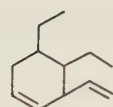
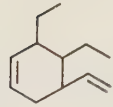
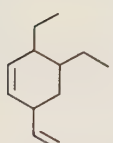
δ/ppm Multipl.

138.7 d

128.4 d

126.3 d

114.9 t

	42.3	d
	40.5	d
	34.1	d
	29.5	t
	25.1	t
	21.0	t
	11.4	q
	10.5	q

7.8 Synthesen von Bisphosphan(η^4 -cyclohexadien)monocarbonyleisen(0)-Komplexen und Bisphosphan(η^4 -endo-ethylcyclohexadien)monocarbonyleisen(0)-Komplexen
Synthese von Bis(diisopropylphosphino)ethantricarbonyleisen(0) (47)

7.8.1 Umsetzung von $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)(\text{H})\text{Fe}(\text{II})$ (30) mit CO zu $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)(\text{CO})\text{Fe}(0)$ (43)

1.75 g (4.24 mmol) **30** wurden in 50 ml n-Hexan gelöst und bei 20°C an der Hg-Gasbürette unter CO-Atmosphäre gerührt, bis die Farbe der Lösung von orangerot nach gelb umgeschlagen war. Unter Aufnahme von ca. einem Mol CO pro Mol Komplex (ber.: 102 ml, gef.: 98 ml), reagierte **30** zu **43**. Die Reaktionslösung wurde filtriert, eingeeengt und zur Kristallisation von **43** auf -30°C abgekühlt. Das Produkt wurde kapillar isoliert und im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 1.43 g (3.25 mmol) = 77 % d. Th.

EA: $C_{22}H_{42}OP_2Fe$, MG = 440.37 g mol^{-1}

	Fe	P
ber.:	12.68 %	14.07 %
gef.:	12.70 %	13.92 %

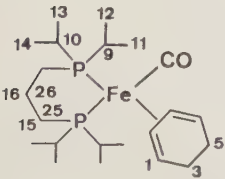
MS: (m/z)

440	(M ⁺ , 11 %)
360	(M ⁺ -C ₆ H ₈ , 47 %)
332	(M ⁺ -CO-C ₆ H ₈ , 50 %)
290	(Pr ⁱ ₂ P(CH ₂) ₃ PPr ⁱ HFe ⁺ , 100 %)
248	(Pr ⁱ HP(CH ₂) ₃ PPr ⁱ HFe ⁺ , 64 %)
233	(Pr ⁱ ₂ P(CH ₂) ₃ PPr ⁱ⁺ , 71 %)
79	(C ₆ H ₉ ⁺ , 57 %)
43	(Pr ⁱ⁺ , 93 %)
41	(C ₃ H ₅ ⁺ , 66 %)

IR: (cm⁻¹) 1855 ν(Fe-CO)
3060 ν(C-H_{olefin.})

³¹P{¹H}-NMR: (GT; d₈-THF; 32.4 MHz) δ = 52.3 ppm

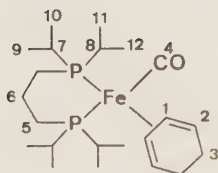
¹H{³¹P}-NMR: (14°C; d₈-THF; 400.1 MHz)

	Kern	δ/ppm	J _{HH} /Hz	J _{HP} /Hz
	1	4.77	Σ J _{1P}	= 5.5
	3	2.21	Σ J _{11P}	= 11.3
	5	1.65	Σ J _{14P}	= 9.3
	9	1.91	Σ J ₁₃	= 7.8
	10	1.76	J ₁₅₁₆	= -14.3

11	1.34	$J_{1517} = 9.1$
12	1.13	$J_{1518} = 2.5$
13	1.12	
14	1.01	
15	1.31	

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (40°C; d_8 -THF; 75.5 MHz)

Kern	δ/ppm	Multipl.	J_{CH}/Hz	$J_{(\text{P,C}+\text{P',C})}/\text{Hz}$
1	84.6	d	164±1	-
2	50.5	d	150±1	-
3	24.9	t	126±4	2.9
4	229.2	s	-	13.4
5	21.4	t	-	20.4
6	22.3	t	128±1	8.1
7	32.2	d	126±2	11.4
8	26.2	d	124±4	24.4
9	20.2	q	126±2	-
10	19.0	q	126±2	-
11	18.7	q	126±2	-
12	17.2	q	126±2	4.1



7.8.2 Umsetzung von $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{Et-endo})(\text{H})\text{Fe}(\text{II})$ (31) mit CO zu $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_7\text{Et-endo})(\text{CO})\text{Fe}(\text{0})$ (44)

Eine Lösung von 1.90 g (4.31 mmol) 31 in 50 ml n-Hexan wurden bei 20°C an der Hg-Gasbürette unter CO-Atmosphäre gerührt, bis die CO-Aufnahme zum Stillstand gekommen war. Dabei trat ein Farbwechsel von rotorange nach gelb ein und 31 hatte mit einem Moläquivalent CO reagiert (ber.: 104 ml, gef.: 123 ml). Man kondensierte

das n-Hexan im ÖV ab und nahm den Rückstand in 50 ml Ether auf, filtrierte über eine D4-Glasfilterfritte von Unlöslichem ab und kühlte das Filtrat auf -30°C. 44 kristallisierte in Form gelber Nadeln aus, die kapillar isoliert und im ÖV bei 20°C getrocknet wurden.

Ausbeute: 1.83 g (3.91 mmol) = 91 % d. Th.

EA: $C_{24}H_{46}OP_2Fe$, MG = 468.43 g mol^{-1}

	Fe		P	
ber.:	11.92 %		13.22 %	
ber.:	11.90 %		13.35 %	

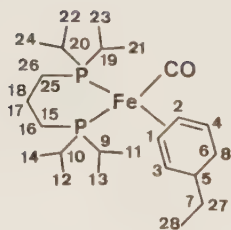
MS: (m/z) 468 (M^+ , 8 %)
 360 ($M^+ - C_8H_{12}$, 50 %)
 332 ($M^+ - CO - C_8H_{12}$, 74 %)
 290 ($Pr^i_2P(CH_2)_3PPr^iHFe^+$, 100 %)
 248 ($Pr^iHP(CH_2)_3PPr^iHFe^+$, 93 %)
 233 ($Pr^i_2P(CH_2)_3PPr^i+$, 64 %)
 79 ($C_6H_7^+$, 47 %)
 43 (Pr^i+ , 36 %)
 41 ($C_3H_5^+$, 36 %)

IR: (cm $^{-1}$) 1860 $\nu(Fe-CO)$
 3007 $\nu(C-H_{olefin.})$
 3072 $\nu(C-H_{olefin.})$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR: (GT; d $_8$ -THF; 32.4 MHz) δ = 50.2 ppm; 51,6 ppm; J_{PP} = 52.1 Hz

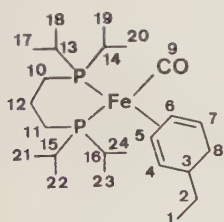
$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR: (14°C ; d_8 -THF; 400.1 MHz)

Kern	δ/ppm	J_{HH}/Hz	J_{HP}/Hz
1	4.91	$J_{12} = 4.0$	
2	4.75	$J_{13} = 6.3$	
3	2.15	$J_{14} = 1.4$	
4	2.33	$J_{15} \sim 0.8$	
5	1.02	$J_{23} = 1.4$	
6	1.54	$J_{24} = 6.2$	
7	1.46	$J_{26} \sim 0.5$	
27	1.39	$J_{35} \sim 1.7$	
8	1.36	$J_{46} = 3.0$	
28	0.76	$J_{48} = 2.6$	
9	1.95	$J_{56} = 7.8$	
10	1.82	$J_{58} = 5.6$	
19	1.93	$J_{68} = -13.8$	
20	1.74	$J_{1516} = -14.3$	
11	1.32	$J_{1517} = 2.6$	
12	1.19	$J_{1518} = 8.5$	
13	1.15	$J_{1617} = 10.4$	
14	1.06	$J_{1618} = 2.8$	
21	1.32	$J_{1718} = -14.1$	
22	1.16	$J_{1\text{P}} = 5.4; 1.1$	
23	1.11	$J_{2\text{P}} = 5.7$	
24	1.05	$J_{3\text{P}} = 5.7$	
16	1.20	$J_{4\text{P}} = 4.9$	
17	1.62	$J_{11\text{P}} = 12.8$	
18	1.85	$J_{12\text{P}} = 13.1$	
26	1.21	$J_{13\text{P}} = 12.2$	



$$J_{14P} = 9.9$$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (38°C; d_8 -THF; 75.5 MHz)



Kern	δ/ppm	Multipl.	J_{CH}/Hz	$J_{(\text{P},\text{C}+\text{P}',\text{P})}/\text{Hz}$
1	12.5	q	124±1	-
2	30.8	t	124±4	-
3	38.5	d	124±2	1.7; 4.2
4	55.2	d	148±1	6.1; 9.2
5	82.7	d	164±1	1.0
6	85.3	d	163±1	-
7	51.9	d	150±1	5.0; 7.9
8	35.4	t	126±1	2.1; 6.4
9	229.9	s	-	14.6
10	21.8	t	-	4.7; 15.7
11	21.4	t	-	5.0; 15.7
12	22.0	t	128±2	7.2
13	32.2	d	126±1	3.0; 20.9
14	31.7	d	-	3.1; 20.8
15	27.3	d	128±2	10.1
16	26.9	d	128±2	10.6
17	20.0	q	126±1	-
18	19.7	q	126±1	0.7
19	19.5	q	-	3.0
20	19.2	q	-	2.9
21	18.8	q	126±1	-
22	18.8	q	126±1	-
23	17.7	q	-	3.0
24	17.6	q	-	3.3

7.8.3 Umsetzung von $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)(\text{H})\text{Fe}(\text{II})$ (32) mit CO zu $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)(\text{CO})\text{Fe}(\text{0})$ (45)

Der Versuch wurde analog zu der Umsetzung von $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)(\text{H})\text{Fe}(\text{II})$ (30) mit CO zu $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)(\text{CO})\text{Fe}(\text{0})$ (43) durchgeführt. Die aufgenommene CO-Menge wurde jedoch nicht bestimmt.

Ansatz: 1.40 g (3.51 mmol) $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)(\text{H})\text{Fe}(\text{II})$ (32)

Ausbeute: 1.12 g (2.63 mmol) = 75 % d. Th.

EA: $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{OP}_2\text{Fe}$, MG = 426.35 g mol^{-1}

	Fe	P
ber.:	13.10 %	14.53 %
gef.:	13.30 %	14.60 %

MS: (m/z) 426 (M^+ , 10 %)
 346 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_8$, 29 %)
 318 ($\text{M}^+ - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_8$, 29 %)
 276 ($\text{Pr}^i_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPr}^i\text{HFe}^+$, 43 %)
 234 ($\text{Pr}^i\text{HP}(\text{CH}_2)_2\text{PPr}^i\text{HFe}^+$, 30 %)
 219 ($\text{Pr}^i_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPr}^i+$, 100 %)
 192 ($\text{Pr}^i_2\text{P}_2\text{Pr}^i\text{H}^+$, 16 %)
 79 (C_6H_7^+ , 43 %)
 43 (Pr^i+ , 71 %)
 41 (C_3H_5^+ , 44 %)
 28 (C_2H_4^+ , 46 %)

27 ($C_2H_3^+$, 30 %)

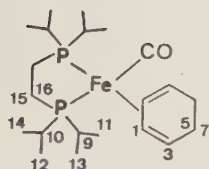
IR: (cm^{-1}) 1870 $\nu(Fe-CO)$

3031 $\nu(C-H_{olef.})$

3056 $\nu(C-H_{olef.})$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR: (GT; d_8 -THF; 32.4 MHz) δ = 105.5 ppm

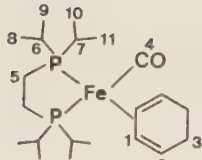
$^1H\{^{31}P\}$ -NMR: ($4^\circ C$; d_8 -THF; 400.1 MHz)



Kern	δ/ppm	$J_{HH} Hz$	$J_{HP} Hz$
1	4.68	$\Sigma J_{1P} = 5.9$	
3	2.54	$\Sigma J_{13} = 7.7$	
5	1.70	$J_{1516} = -14.2$	
7	1.24	$J_{1515'} = 8.4$	
9	2.09	$J_{1516'} = 7.6$	
10	1.90	$J_{1616'} = 8.4$	
11	1.26		
12	1.03		
13	1.15		
14	1.00		
15	1.42		
16	1.29		

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: ($40^\circ C$; d_8 -THF; 75.5 MHz)

Kern	δ/ppm	Multipl.	$J_{CH} Hz$	$J_{(P,C+P',C)} Hz$
1	83.3	d	163 ± 1	-
2	50.9	d	151 ± 1	4.6

	3	25.2	t	128±2	-
	4	228.8	s	-	11.2
	5	24.0	t	129±1	38.9
	6	31.3	d	126±1	23.2
	7	27.5	d	127±1	10.0
	8	20.1	q	-	2.8
	9	19.1	q	-	2.7
	10	18.8	q	-	3.3
	11	18.7	q	-	2.3

7.8.4 Umsetzung von $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{Et-endo})(\text{H})\text{Fe}(\text{II})$ (33) mit CO zu $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_7\text{Et-endo})(\text{CO})\text{Fe}(\text{0})$ (46)

Die Synthese erfolgte analog zur Darstellung von **31** aus CO und **44**. Das Produkt wurde jedoch zweimal aus n-Hexan umkristallisiert, um das ebenfalls entstandene $\text{DPr}^i\text{PE}(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{0})$ abzutrennen.

Ansatz: 1.40 g (3.28 mmol) $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{11})(\text{H})\text{Fe}(\text{II})$ (33)

Ausbeute: 0.53 g (1.17 mmol) = 36 % d. Th.

EA: $\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{OP}_2\text{Fe}$, MG = 454,40 g mol^{-1}

	Fe	P
ber.:	12.29 %	13.63 %
gef.:	12.41 %	13.72 %

MS: (m/z) 454 (M^+ , 24 %)

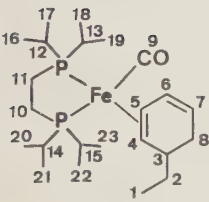
346 ($\text{M}^+\text{-C}_8\text{H}_{12}$, 97 %)

- 318 ($M^+-CO-C_8H_{12}$, 90 %)
 276 ($Pr^i_2P(CH_2)_2PPr^iHFe^+$, 100 %)
 234 ($Pr^iHP(CH_2)_2PPr^iHFe^+$, 100 %)
 192 ($Pr^i_2P_2Pr^iH^+$, 57 %)
 79 ($C_6H_7^+$, 98 %)
 43 (Pr^i^+ , 100 %)
 41 ($C_3H_5^+$, 86 %)
 27 ($C_2H_3^+$, 60 %)

IR: (cm^{-1}) 1875 $\nu(Fe-CO)$
 3030 $\nu(C-H_{olefin.})$
 3050 $\nu(C-H_{olefin.})$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR: (GT; d_8 -THF; 81.0 MHz) δ = 106.4 ppm; 104.2 ppm; J_{PP} = 25.2 Hz

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: (40°C; d_8 -THF; 75.5 MHz)

	Kern	δ/ppm	Multipl.	$J_{CH} Hz$	$J_{(P,C+P',C)} Hz$
	1	12.5	q	120±1	-
	2	31.1	t	124±1	-
	3	38.6	d	123±2	1.9; 4.0
	4	55.2	d	150±2	5.7; 10.7
	5	81.3	d	165±2	-
	6	85.0	d	163±2	-
	7	52.7	d	151±2	3.2; 9.1
	8	35.3	d	126±1	2.0; 6.1
	9	229.5	s	-	13.2
	10	24.2	t	-	38.4
	11	24.1	t	-	39.4

12	31.2	d	126±2	1.8; 20.3
13	31.1	d	-	2.1; 21.3
14	28.0	d	126±2	9.4; 10.1
15	27.5	d	126±2	9.4
16	20.2	q	-	2.2; 2.2
17	20.0	q	-	2.9; 2.9
18	19.3	q	-	2.1; 2.1
19	19.3	q	-	2.1; 2.1
20	19.1	q	-	2.9; 2.9
21	18.8	q	-	2.6; 2.6
22	18.8	q	-	-
23	18.6	q	-	2.6; 2.6

7.8.5 Umsetzung von $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{Et-endo})(\text{H})\text{Fe}(\text{II})$ (33) mit CO zu $\text{DPr}^i\text{PE}(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{O})$ (47) und freiem 5-Ethylcyclohexa-1,3-dien (2)

Eine Lösung von 1.56 g (3.66 mmol) 33 in reinem n-Hexan wurde an der Bürette unter CO-Atmosphäre gerührt, bis keine CO-Aufnahme mehr zu beobachten war. Die Reaktion dauerte ca. 3 Tage. Unter Aufnahme von 3 Moläquivalenten CO (ber.: 264 ml = 11.0 mmol; gef.: 277 ml = 11.54 mmol) war 47 entstanden; ein Farbumschlag von orange nach gelb wurde dabei beobachtet. Das Lösungsmittel wurde umkondensiert (20°C, ÖV) und gaschromatographisch untersucht. Isoliert wurden 0.29 g (2.68 mmol = 73 %) 2 (ber.: 0.40 g = 3.66 mmol). Der trockene gelbe Rückstand wurde aus n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 1.16 (2.88 mmol) = 79 % d. Th.

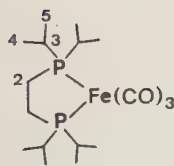
EA: $C_{17}H_{32}P_2O_3Fe$, MG = 402.24 g mol⁻¹

	Fe	P
ber.:	13.88 %	15.40 %
gef.:	13.78 %	15.14 %

MS: (m/z) 402 (M⁺, 12 %)
 374 (M⁺-CO, 15 %)
 346 (M⁺-2CO, 65 %)
 318 (M⁺-3CO, 75 %)
 276 (Prⁱ₂P(CH₂)₂PrⁱHFe⁺, 100 %)
 234 (PrⁱHP(CH₂)₂PrⁱHFe⁺, 65 %)
 192 (H₂P(CH₂)₂PrⁱHFe⁺, 25 %)

IR: (cm⁻¹) 1867 ν(Fe-CO)
 1882 ν(Fe-CO)
 1960 ν(Fe-CO)

¹³C{¹H}-NMR: (40°C; d₈-THF; 75.5 MHz)

	Kern	δ/ppm	Multipl.	J _{CH} /Hz	J _(P,C+P',C) /Hz
	1	223.5	s	-	13.2
	2	23.8	t	-	40.7
	3	28.7	d	-	22.9
	4	19.1	q	-	-
	5	18.1	q	-	-

7.9 Synthesen von Bisphosphan(η^5 -cyclopentadienyl)hydrido- und Bisphosphan(η^5 -cyclopentadienyl)ethyleisen(II)-Komplexen

7.9.1 Darstellung von $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{H})\text{Fe}(\text{II})$ (**50**)

Zu 3.01 g (7.47 mmol) **12** in 150 ml THF gab man 2.0 ml CpH. Nachdem die Lösung auf 0°C abgekühlt worden war, fügte man Magnesiumspäne* (Überschuß) hinzu. Das Reaktionsgemisch wurde bei 0°C kräftig gerührt, bis ein Farbumschlag nach braun erkennbar war (~2 h). Dann ließ man bei Raumtemperatur ca. 2 h nachreagieren. Man kondensierte bei 20°C im ÖV das THF ab, nahm den Rückstand in 100 ml n-Hexan auf, filtrierte von Unlöslichem ab (D4-Fritte), wusch den Rückstand einmal mit 50 ml n-Hexan nach, und stellte das Filtrat nach Einengen auf auf ein Volumen von 50 ml bei -30°C ab. **50** wurde nach Abdrücken der Mutterlauge und Trocknen im ÖV als braune kristalline Substanz isoliert.

Ausbeute: 2.10 g (5.27 mmol) = 71 % d. Th.

EA: $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{Fe}$ MG = 398.34 g mol^{-1}

	Fe	P
ber.:	14.02 %	15.55 %
gef.:	13.82 %	15.38 %

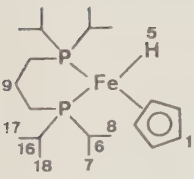
MS: (m/z) 398 (M^+ , 55 %)
 290 ($\text{Pr}^i_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PP}^i\text{HFe}^+$, 55 %)
 248 ($\text{Pr}^i\text{HP}(\text{CH}_2)_3\text{PP}^i\text{HFe}^+$, 100 %)
 206 ($\text{H}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PP}^i\text{HFe}^+$, 85 %)
 121 (CpFe^+ , 30 %)
 43 (C_3H_7^+ , 45 %)

IR: (cm⁻¹) 1908 ν (Fe-H)

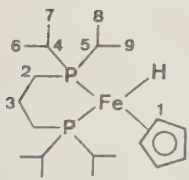
3100 ν (C-H_{C₅H₅})

³¹P{¹H}-NMR: (GT; d₈-THF; 32.4 MHz) δ = 83.4 ppm

¹H{³¹P}-NMR: (-80°C; d₈-THF; 400 MHz)

	Kern	δ /ppm	J_{HH} /Hz	J_{HP} /Hz
	1	4.05	$J_{1P} = 1.4$	
	5	-16.66	$J_{5P} = 72.0$	
	6	2.03	$J_{67} = 7.2$	
	7	1.26		
	8	1.03	$J_{68} = 7.2$	
	9	1.57		
	16	1.86		
	17	1.17		
	18	1.09		

¹³C{³¹P}-NMR: (14°C; d₈-THF; 75.5 MHz)

	Kern	δ /ppm	Multipl.	J_{CH} /Hz	$J_{(P,C+P',C)}$ /Hz
	1	72.5	d	173±1	-
	2	24.6	t	-	21.4
	3	22.6	t	128±2	5.1
	4	32.1	d	127±2	27.0
	5	30.9	d	124±2	11.2
	6	20.4	q	126±2	2.6
	7	19.5	q	126±2	3.1

8	19.4	q	126±2	-
9	18.8	q	126±2	-

7.9.2 Darstellung von $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Et})\text{Fe(II)}$ (**60**) aus $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe(0)}$ (**20**) und CpH

Man legte eine Lösung von 4.13 g (9.60 mmol) **20** in 50 ml n-Hexan bei -20°C vor und gab 2.0 ml CpH dazu. Während sich die Reaktionsmischung auf 20°C erwärmte, veränderte sich deren Farbe von tiefblau nach braun. Es wurde über eine D4-Fritte von wenig Unlöslichem abfiltriert. Nach Abgekühlen des Filtrates auf -30°C kristallisierte **60** aus. **60** wurde kapillar von der Mutterlauge befreit und im ÖV bei 20°C getrocknet.

Ausbeute: 3.46 g (8.11 mmol) = 85 % d. Th.

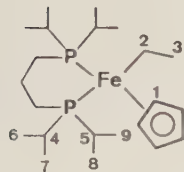
EA: $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{Fe}$ MG = 426.39 g mol^{-1}

	Fe	P
ber.:	13.10 %	14.53 %
gef.:	13.21 %	14.43 %

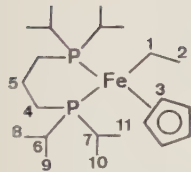
MS: (m/z) 426 (M^+ , 4 %)
 397 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 40 %)
 233 ($\text{Pr}^i\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PP}^i+$, 100 %)
 43 (C_3H_7^+ , 40 %)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (GT; d_8 -THF; 32.4 MHz) δ = 63.7 ppm

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR: (27°C; d_8 -THF; 200.1 MHz)

	Kern	δ/ppm	J_{HH}/Hz	J_{HP}/Hz
	1	4.03	$J_{1\text{P}} = 1.3$	
	2	0.14	$J_{2\text{P}} \sim 7.2$	
	3	~ 1.25		
	4	~ 2.20		
	5	~ 2.20		

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (24°C; d_8 -THF; 75.5 MHz)

	Kern	δ/ppm	Multipl.	J_{CH}/Hz	$J_{(\text{P}, \text{C} + \text{P}', \text{C})}/\text{Hz}$
	1	-13.6	t	122 ± 1	44.6
	2	21.5	q	122 ± 1	6.3
	3	75.0	d	172 ± 1	-
	4	20.5	t	125 ± 2	15.0
	5	21.3	t	126 ± 2	4.8
	6	33.2	d	126 ± 1	14.2
	7	30.8	d	126 ± 1	14.6
	8	21.1	q	126 ± 1	-
	9	20.9	q	126 ± 1	-
	10	20.8	q	126 ± 1	-
	11	20.5	q	126 ± 1	-

7.9.3 Darstellung von $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{H})(\text{Fe})(\text{II})$ (51)

51 wurde analog zur Präparation von 50 dargestellt. Anstelle von CpH wurden 2 ml Inden zugefügt.

Ansatz: 3.62 g (8.41 mmol) **20**

Ausbeute: 2.84 g (6.33 mmol) = 75 % d. Th.

EA: $C_{24}H_{42}P_2Fe$, $MG = 448.40 \text{ g mol}^{-1}$

	Fe	P
ber.:	12.45 %	13.82 %
gef.:	12.69 %	13.46 %

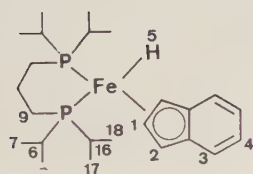
MS: (m/z) 448 (M^+ , 18 %)
 332 ($M^+ - C_9H_8$, 7 %)
 290 ($Pr^i_2P(CH_2)_3PPr^iHFe^+$, 30 %)
 248 ($Pr^iHP(CH_2)_3PPr^iHFe^+$, 42 %)
 233 ($Pr^i_2P(CH_2)_3PPr^{i+}$, 100 %)
 116 ($C_9H_8^+$, 95 %)
 115 ($C_9H_7^+$, 90 %)
 43 ($C_3H_7^+$, 62 %)
 41 ($C_3H_5^+$, 64 %)

IR: (cm^{-1}) 1915 $\nu(Fe-H)$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR: (GT; d_8 -THF; 34.4MHz) $\delta = 78.7 \text{ ppm}$

$^1H\{^{13}C\}$ -NMR: ($27^\circ C$; d_8 -THF; 200.1 MHz)

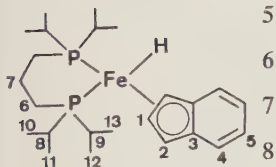
Kern	δ/ppm	$J_{HH} \text{ Hz}$ $J_{HP} \text{ Hz}$
1	4.63	$J_{5P} = 76.3$
2	4.63	



3	7.20
4	6.72
5	-21.78
6	2.07
7	1.18
8	0.80
9	2.30
16	1.87
17	1.12
18	1.06

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (24°C ; $\text{d}_8\text{-THF}$; 75.5 MHz)

Kern	δ/ppm	Multipl.	J_{CH}/Hz	$J_{(\text{P,C}+\text{P}',\text{C})}/\text{Hz}$
1	78.5	d	173 ± 2	3.1
2	62.7	d	174 ± 2	-
3	100.2	s	-	-
4	126.2	d	158 ± 2	-
5	121.7	d	157 ± 2	-
6	23.5	t	125 ± 4	20.9
7	22.5	t	128 ± 1	5.4
8	32.5	d	128 ± 4	28.8
9	30.6	d	129 ± 2	9.0
10	20.7	q	126 ± 2	4.6
11	19.7	q	126 ± 2	4.6
12	19.7	q	126 ± 2	3.7
13	18.0	q	126 ± 2	3.7



Die Reduktion von $\text{DPr}^i\text{PPFeCl}_2$ (**12**) mit Mg^* in THF in Gegenwart von Inden bei

0°C lieferte ebenfalls **51** in ~75%iger Ausbeute. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter der Darstellung von **60** beschrieben. Identifiziert wurde das Produkt **51** durch IR- und MS-Vergleich.

Ansatz: 1.78 g (4.42 mmol) **12**

Ausbeute: 1.47 g (3.28 mmol) = 74 % d. Th.

7.9.4 Darstellung von $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)(\text{H})\text{Fe(II)}$ (**52**)

Die Synthese wurde wie unter der Darstellung von **50** beschrieben durchgeführt. Man setzte 2 ml CpSiMe_3H ein. **52** fiel als braune kristalline Verbindung an.

Ansatz: 3.34 g (8.28 mmol) **12**

Ausbeute: 2.02 g (4.29 mmol) = 52 % d. Th.

EA: $\text{C}_{23}\text{H}_{48}\text{P}_2\text{SiFe}$, MG = $470.52 \text{ g mol}^{-1}$

	Fe	P
ber.:	11.87 %	13.17 %
gef.:	12.01 %	13.28 %

<u>MS:</u> (m/z)	470 (M^+ , 50 %)
	290 ($\text{Pr}^i_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PP}^i\text{HFe}^+$, 60 %)
	248 ($\text{Pr}^i\text{HP}(\text{CH}_2)_3\text{PP}^i\text{HFe}^+$, 80 %)
	233 ($\text{Pr}^i_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PP}^i$, 100 %)
	73 (Me_3Si^+ , 62 %)
	43 (C_3H_7^+ , 45 %)

41 (C_3H_5^+ , 25 %)

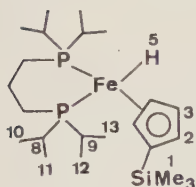
IR: (cm^{-1}) 1903 $\nu(\text{Fe-H})$

3090 $\nu(\text{C-H}_{\text{C}_5\text{H}_5})$

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (GT; d_8 -THF; 32.4 MHz) $\delta = 82.1$ ppm

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR: (27°C ; d_8 -THF; 200.1 MHz)

	Kern	δ/ppm	J_{HH}/Hz J_{HP}/Hz
	1	0.21	$J_{\text{SP}} = 73.9$
	2	4.26	
	3	3.81	
	5	-16.03	
	8	2.04	
	9	1.78	



7.9.5 Darstellung von $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)(\text{Et})\text{Fe}(\text{II})$ (61) aus
 $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe}(0)$ (20) und CpSiMe_3H

Bei der Synthese ging man vor wie unter der Darstellung von **60** beschrieben. Man setzte 2 ml CpSiMe_3H ein. **61** fiel in Form rotvioletter Kristalle an.

Ansatz: 1.37 g (3.18 mmol) **20**

Ausbeute: 0.82 g (1.64 mmol) = 52 % d. Th.

EA: $C_{25}H_{52}P_2SiFe$, MG = 498.57 $gmol^{-1}$

	Fe	P
ber.:	11.20 %	12.43 %
gef.:	11.23 %	12.49 %

MS: (m/z) Zersetzung des Komplexes

IR: (cm^{-1}) 3090 $\nu(C-H_{C_5H_5})$
3120 $\nu(C-H_{C_5H_5})$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR: (GT; d_8 -THF; 32.4 MHz) δ = 61.6 ppm

$^1H\{^{31}P\}$ -NMR: ($-80^\circ C$; d_8 -THF; 200.1 MHz)

	Kern	δ/ppm
	1	0.19
	2	4.33
	3	4.13

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: ($24^\circ C$; d_8 -THF; 75.5 MHz)

	Kern	δ/ppm	Multipl.	$J_{CH} Hz$	$J_{(P,C+P',C)} Hz$
	1	~ 10.7	t	122 $\pm$ 1	45.0
	2	24.5	q	122 $\pm$ 1	6.6
	3	~ 75.6	s	-	-
	4	85.3	d	171 $\pm$ 2	-
	5	72.5	d	171 $\pm$ 2	-
	6	1.2	q	119 $\pm$ 1	-

7	19.8	t	-	15.3
8	21.4	t	125±2	4.1
9	33.4	d	126±2	14.2
10	31.7	d	126±2	13.2
11	21.7	q	126±1	-
12	21.0	q	126±1	-
13	20.9	q	126±1	-
14	20.8	q	126±1	4.6

$$J_{6\text{Si}} = 52.4 \text{ Hz}$$

7.9.6 Darstellung von $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{H})\text{Fe}(\text{II})$ (53)

Die Arbeitsvorschrift für die Synthese entsprach derjenigen für die Darstellung von **50**. Allerdings wurde die Reduktion bei -30°C durchgeführt. Man setzte 5 ml CpMe_5H ein.

Ansatz: 3.21 g (7.96 mmol) **12**

Ausbeute: 1.73 g (3.69 mmol) = 46 % d. Th.

EA: $\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{P}_2\text{Fe}$, $\text{MG} = 468.47 \text{ g mol}^{-1}$

	Fe	P
ber.:	11.92 %	13.22 %
gef.:	11.94 %	13.15 %

MS: (m/z) 468 (M^+ , 40 %)
 332 ($\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{16}$, 20 %)
 290 ($\text{Pr}^i_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPr}^i\text{HFe}^+$, 65 %)
 248 ($\text{Pr}^i\text{HP}(\text{CH}_2)_3\text{PPr}^i\text{HFe}^+$, 70 %)

233 ($\text{Pr}^i_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPr}^i+$, 100 %)

136 ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}^+$, 30 %)

43 (C_3H_7^+ , 70 %)

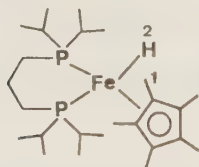
42 (C_3H_5^+ , 50 %)

IR: (cm^{-1}) 1890 $\nu(\text{Fe-H})$

1022 $\nu(\text{C-C}_{\text{C}_5\text{Me}_5})$

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (GT; d_8 -THF; 32.4 MHz) $\delta = 77.3$ ppm

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR: (-80°C ; d_8 -THF; 200,1 MHz)



Kern	δ/ppm	J_{HH}/Hz J_{HP}/Hz
1	1.73	$J_{2\text{P}} = 70.3$
2	-17.80	

7.9.7 Darstellung von $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{H})\text{Fe}(\text{II})$ (**54**)

Man synthetisierte **54** wie unter der Darstellung von **50** beschrieben.

Ansatz: 3.08 g (7.92 mmol) **11**

Ausbeute: 2.82 g (7.34 mmol) = 93 % d. Th.

EA: $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{Fe}$ MG = $384.31 \text{ g mol}^{-1}$

	Fe	P
ber.:	14.53 %	16.12 %
gef.:	14.68 %	15.92 %

MS: (m/z) 384 (M^+ , 100 %)

341 ($M^+ - C_3H_7$, 40 %)

298 ($M^+ - C_3H_7 - C_3H_7$, 18 %)

276 ($(Pr^i)_2P(CH_2)_2PPr^iHFe^+$, 35 %)

234 ($(Pr^i)HP(CH_2)_2PPr^iHFe^+$, 78 %)

192 ($(Pr^i)HP(CH_2)_2PHHFe^+$, 45 %)

121 ($C_5H_5Fe^+$, 25 %)

43 ($C_3H_7^+$, 45 %)

41 ($C_3H_5^+$, 34 %)

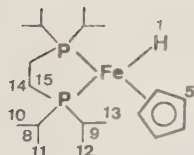
IR: (cm^{-1}) 1908 $\nu(Fe-H)$

3095 $\nu(C-H_{C_5H_5})$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR: (GT; d_8 -THF; 32.4 MHz) δ = 131.6 ppm

$^1H\{^{31}P\}$ -NMR: (27°C; d_8 -THF; 200.1 MHz)

	Kern	δ /ppm	J_{HH} /Hz	J_{HP} /Hz
	1	4.06	$J_{HH} = 1.0$	
	5	-17.32	$J_{SP} = 71.4$	
	8	2.04		
	9	1.96		
	10	1.14		
	11	1.15		
	12	0.99		
	13	0.92		
	14	1.29		



7.9.8 Darstellung von $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Et})\text{Fe(II)}$ (**62**) aus $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe(0)}$ (**21**) und CpH

Zu einer Lösung von 3.44 g (8.84 mmol) **11** in 100 ml THF, die bei 0°C mit Ethen gesättigt worden war, gab man Magnesiumspäne* im Überschuß. Das Reaktionsgemisch wurde unter Ethenaufnahme tief blau. Nach beendeter Gasaufnahme wurden 2 ml CpH zugefügt, wodurch eine Farbveränderung nach braun eintrat. Man ließ auf 20°C erwärmen, kondensierte im ÖV das THF ab, nahm den trockenen Rückstand in 150 ml n-Hexan auf und filtrierte (D4-Fritte) von Unlöslichem ab. Bei -30°C kristallisierte **62** als oranges Produkt aus der Lösung, die zuvor auf 50 ml eingengt worden war. Die Mutterlauge wurde unter Verwendung einer Glaskapillare abgedrückt und die Kristalle im ÖV bei 20°C getrocknet.

Ausbeute: 2.71 g (6.57 mmol) = 74 % d. Th.

EA: $\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Fe}$, MG = $412.36 \text{ g mol}^{-1}$

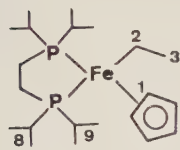
	Fe	P
ber.:	13.54 %	15.02 %
gef.:	13.50 %	14.76 %

MS: (m/z)

412	(M^+ , 17 %)
383	($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 100 %)
340	($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_3\text{H}_7$, 23 %)
121	($(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}^+$, 20 %)
43	(C_3H_7^+ , 80 %)
41	(C_3H_5^+ , 50 %)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (GT; d_8 -THF; 32.4 MHz) δ = 112 ppm

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR: (27°C; d_8 -THF; 200.1 MHz)

	Kern	δ/ppm	J_{HH}/Hz	J_{HP}/Hz
	1	4.02	$J_{2\text{P}} \sim 7.0$	
	2	-0.08		
	8	2.30		
	9	2.00		

7.9.9 Darstellung von $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{H})\text{Fe}(\text{II})$ (**55**)

Man synthetisierte **55** wie unter der Darstellung von **50** beschrieben. Es wurden 2 ml Inden eingesetzt.

Ansatz: 3.05 g (7.84 mmol) **11**

Ausbeute: 2.97 g (6.84 mmol) = 87 % d. Th.

EA: $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{Fe}$, MG = $434.37 \text{ g mol}^{-1}$

	Fe	P
ber.:	12.86 %	14.26 %
gef.:	12.82 %	14.15 %

MS: (m/z) 434 (M^+ , 70 %)
 318 ($\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_8$, 15 %)
 276 ($\text{Pr}^i_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPr}^i\text{HFe}^+$, 80 %)
 234 ($\text{Pr}^i\text{HP}(\text{CH}_2)_2\text{PPr}^i\text{HFe}^+$, 100 %)
 192 ($\text{H}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPr}^i\text{HFe}^+$, 45 %)

116 (C_9H_8^+ , 68 %)

115 (C_9H_7^+ , 90 %)

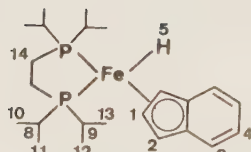
43 (C_3H_7^+ , 58 %)

41 (C_3H_5^+ , 55 %)

IR: (cm^{-1}) 1938 $\nu(\text{Fe-H})$

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (GT; d_8 -THF; 32.4 MHz) δ = 126.7 ppm

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR: (27°C ; d_8 -THF; 200.1 MHz)

	Kern	δ/ppm	J_{HH}/Hz	J_{HP}/Hz
	1	4.49	$J_{1\text{P}} = 2.6$	
	2	4.71	$J_{5\text{P}} = 77.5$	
	3	7.21	$J_{10\text{P}} = 12.5$	
	4	6.67	$J_{11\text{P}} = 13.7$	
	5	-21.28	$J_{12\text{P}} = 9.9$	
	8	1.99	$J_{13\text{P}} = 14.1$	
	9	1.99		
	10	1.10		
	11	1.06		
	12	0.89		
	13	0.80		

7.9.10 Darstellung von $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)(\text{H})\text{Fe}(\text{II})$ (56)

56 wurde analog zur Darstellung von **50** synthetisiert. Man setzte 2 ml CpSiMe_3H ein. Bei **56** handelte es sich um eine orangefarbene Verbindung.

Ansatz: 2.81 g (7.22 mmol) **11**

Ausbeute: 3.01 g (6.59 mmol) = 91 % d. Th.

EA: $C_{22}H_{26}P_2SiFe$, MG = 456.49 g mol⁻¹

	Fe	P
ber.:	12.23 %	13.57 %
gef.:	12.32 %	13.63 %

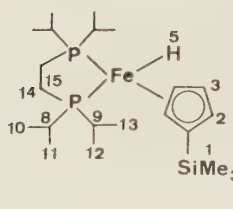
MS: (m/z) 456 (M⁺, 100 %)
 413 (M⁺-C₃H₇, 18 %)
 383 (M⁺-SiMe₃, 75 %)
 276 (Prⁱ₂P(CH₂)₂PPrⁱHFe⁺, 35 %)
 234 (PrⁱHP(CH₂)₂PPrⁱHFe⁺, 58 %)
 219 (Prⁱ₂P(CH₂)₂PPrⁱ⁺, 100 %)
 73 (SiMe₃⁺, 87 %)
 43 (C₃H₇⁺, 66 %)
 41 (C₃H₅⁺, 38 %)

IR: (cm⁻¹) 1925 ν(Fe-H)

³¹P{¹H}-NMR: (GT; d₈-THF; 32.4 MHz) δ = 131.1 ppm

¹H{³¹P}-NMR: (27°C; d₈-THF; 200.1 MHz)

Kern	δ/ppm	J _{HH} /Hz	J _{HP} /Hz
1	0.18	J _{SP}	= 72.9
2	4.13		

	3	3.99
	5	-16.80
	8	2.12
	9	1.92
	14	1.27

7.9.11 Darstellung von $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)(\text{Et})\text{Fe}(\text{II})$ (63) aus
 $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe}(0)$ (21) und CpSiMe_3H

63 wurde nach der Arbeitsvorschrift von **62** in Form violetter Kristalle erhalten.

Ansatz: 3.57 g (9.17 mmol) **11**

Ausbeute: 3.18 g (6.56 mmol) = 72 % d. Th.

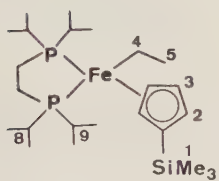
EA: $\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{P}_2\text{SiFe}$, $\text{MG} = 484.55 \text{ g mol}^{-1}$

	Fe	P
ber.:	11.53 %	12.78 %
gef.:	11.60 %	12.60 %

MS: (m/z) 484 (M^+ , 15 %)
 455 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 45 %)
 219 ($\text{Pr}^i_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PP}^i+$, 100 %)
 73 (SiMe_3^+ , 18 %)
 43 (C_3H_7^+ , 39 %)
 41 (C_3H_5^+ , 17 %)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (GT; d_8 -THF; 32.4 MHz) $\delta = 109 \text{ ppm}$

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR: (27°C; d_8 -THF; 200.1 MHz)

	Kern	δ/ppm
	1	0.22
	2	4.24
	3	3.98
	8	2.28
	9	1.99

7.9.12 Darstellung von $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{H})\text{Fe}(\text{II})$ (57)

Die Synthese wurde in der gleichen Weise durchgeführt wie unter der Darstellung von 53 beschrieben.

Ansatz: 4.00 g (10.28 mmol) 11

Ausbeute: 3.71 g (8.16 mmol) = 79 % d. Th.

EA: $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{P}_2\text{Fe}$, $\text{MG} = 454.44 \text{ g mol}^{-1}$

	Fe	P
ber.:	12.29 %	13.63 %
gef.:	12.45 %	13.96 %

MS: (m/z) 454 (M^+ , 100 %)
 411 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$, 14 %)
 276 ($\text{Pr}^i_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPr}^i\text{HFe}^+$, 67 %)
 234 ($\text{Pr}^i\text{HP}(\text{CH}_2)_2\text{PPr}^i\text{HFe}^+$, 100 %)

136 ($\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}^+$, 25 %)

121 ($\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}^+$, 45 %)

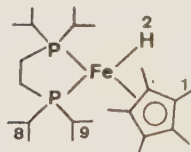
43 (C_3H_7^+ , 92 %)

41 (C_3H_5^+ , 67 %)

IR: (cm^{-1}) 1903 $\nu(\text{Fe-H})$

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (GT; d_8 -THF; 32.4 MHz) $\delta = 121.3$ ppm

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR: (27°C ; d_8 -THF; 200.1 MHz)

	Kern	δ/ppm	J_{HH}/Hz	J_{HP}/Hz
	1	1.83	$J_{\text{HP}} = 72.6$	
	2	-17.53		
	8	2.21		
	9	1.94		

7.9.13 Darstellung von $\text{DPr}^i\text{PM}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{H})\text{Fe}(\text{II})$ (**58**)

Die Methode der Darstellung entsprach derjenigen von **50**. Man führte die Reduktion allerdings bei -30°C durch. Identifiziert wurde **58** durch IR- und MS-Vergleich.

Ansatz: 2.18 g (5.81 mmol) **10**

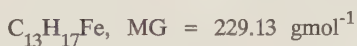
Ausbeute: 1.73 g (4.67 mmol) = 80 % d. Th.

7.10 Synthesen von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-cycloocta-1,5-dien})\text{eisen(I)}$ (**71**) und Organoeisen(II)-Sandwichkomplexen

7.10.1 Darstellung von CpFeCOD (**71**) durch Delithiierung von TMEDALiCpFeCOD mit 1,2-Dichlorethan

15.36 g (43.60 mmol) TMEDALiCpFeCOD wurden in 300 ml n-Hexan aufgeschlämmt und nach Abkühlen auf 0°C mit 2.16 g = 1.75 ml (21.80 mmol) 1,2-Dichlorethan versetzt. Man rührte 16 h bei 0°C . Anschließend filtrierte man über eine D4-Glasfilterfritte von Unlöslichem ab, engte das Filtrat auf 100 ml ein und kühlte es auf -30°C ab. **71** fiel in Form rotbrauner Kristalle aus, die kapillar isoliert und im ÖV getrocknet wurden. Durch IR- und MS-Vergleich wurde die Substanz als **71** identifiziert.

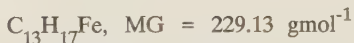
Ausbeute: 7.90 g (34.48 mmol) = 79 % d. Th.



7.10.2 Darstellung von CpFeCOD (**71**) durch Delithiierung von DMELiCpFeCOD mit 1,2-Dichlorethan

Zu einer gesättigten Lösung von 16.48 g (50.52 mmol) DMELiCpFeCOD in 300 ml n-Hexan wurden bei 0°C 2.05 ml (25.88 mmol) 1,2-Dichlorethan gegeben. Anschließend ließ man unter kräftigem Rühren auf 20°C erwärmen. Innerhalb von ~3.5 h schlug die Farbe der Reaktionslösung von orangegelb nach rotbraun um. Gleichzeitig war ein heller Niederschlag entstanden (LiCl), der abfiltriert (D4-Fritte) wurde. Das Filtrat wurde bei -30°C abgestellt. **71** kristallisiert in Form rotbrauner Plättchen aus, die kapillar isoliert, bei -78°C mit Pentan gewaschen und bei 20°C im ÖV getrocknet wurden. Identifikation: IR- und MS-Vergleich

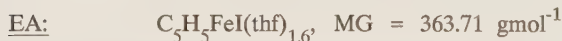
Ausbeute: 8.48 g (37.01 mmol) = 75 % d. Th.



7.10.3 Oxidation von CpFeCOD (71) mit Iod zu $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{II})\text{I}(\text{thf})_x$ (70)

Man löste 3.31 g (14.45 mmol) **71** in 50 ml THF und kühlte die Lösung auf -78°C ab. Ein Teil des gelösten Komplexes fiel dabei wieder aus. Sodann wurden 1.84 g (7.25 mmol) I_2 dazu gegeben. Man beobachtete, daß die Menge des violetten Iods und des ungelösten Komplexes abnahm. Gleichzeitig entstand ein beiges Präzipitat. Sobald das Iod mit **71** vollständig abreagiert hatte, wurde der beige Feststoff bei -78°C über eine D4-Fritte abfiltriert und mit -78°C kaltem Diethylether gewaschen. Man trocknete bei -78°C im HV. Auf diese Weise erhielt man **70** als graues Pulver.

Ausbeute: 2.48 g (6.82 mmol) = 47 % d. Th.



	Fe	I
ber.:	15.35 %	34.89 %
gef.:	15.42 %	34.86 %

Für die Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums des Reaktionsgemisches von (**71**) und $1/2 \text{ I}_2$ wurden 80 mg (3.49 μmol) **71** und 45 mg (1.77 μmol) I_2 in 4 ml d_8 -THF bei -78°C umgesetzt. Die gefundenen Signallagen und Kopplungskonstanten sind identisch mit denjenigen von CpI (dargestellt aus TiCp und $1/2 \text{ I}_2$ in $\text{CD}_2\text{Cl}_2^{139}$). Zwei weitere Signale und Kopplungskonstanten stimmen genau mit denjenigen des freien Cycloocta-1,5-diens überein. Die Unterschiede zu den Signallagen und Kopplungskonstanten zum σ -koordinierten Cp-Liganden in **79** fallen dagegen deutlich größer aus.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (-80°C; d_8 -THF; 75.5 MHz)

	Kern	δ/ppm	Multipl.	J_{CH}/Hz
$(\text{CpFe COD} + \frac{1}{2} \text{I}_2)$	1	140.1	d	177±1
	2	129.7	d	168±1
	3	22.8	d	148±4



	Kern	δ/ppm	Multipl.	J_{CH}/Hz
	1	139.4	d	176±2
	2	129.4	d	168±2
	3	22.8	d	155±2

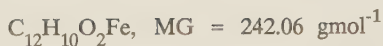


	Kern	δ/ppm	Multipl.	J_{CH}/Hz
	1	128.5	d	152±1
	2	28.2	t	127±2

7.10.4 Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}$ (**79**)

Es wurden 4.30 g (14.15 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe(II)I}$ in 100 ml THF gelöst und bei -20°C mit 1.5 g (16.64 mmol) dmeNaCp versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf 20°C erwärmt. Das THF kondensierte man sodann im ÖV ab. Anschließend wurde der Rückstand in 100 ml n-Hexan aufgenommen, über eine D4-Fritte filtriert und das Filtrat auf -30°C abgekühlt. Zuerst kristallisierte das $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Dimere, das verworfen wurde. Aus der Mutterlauge ließ sich sodann das $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe(II)}$ **79** in reiner Form isolieren.

Ausbeute: 0.71 g (2.93 mmol) = 21 % d. Th.



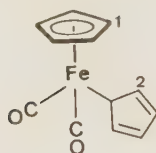
MS: (m/z) 242 (M^+ , 4 %)

186 ($(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+$, 100 %)

121 ($(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}^+$, 65 %)

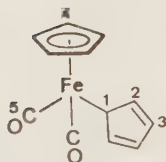
56 (Fe^+ , 40 %)

^1H -NMR: (27°C ; d_8 -THF; 200.1 MHz)



Kern	δ/ppm
1	4.75
2	5.83

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (-80° ; d_8 -THF; 75.5 MHz)



Kern	δ/ppm	Multipl.	J_{CH}/Hz
1	28.1	d	145 ± 1
2	145.5	d	165 ± 1
3	120.7	d	162 ± 1
4	86.9	d	181 ± 1
5	218.1	s	-

7.10.5 Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe(II)}$ (72) aus $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe(II)I}(\text{thf})_x$ (70) und LiC_5Me_5

Eine Lösung von 3.59 g (15.67 mmol) 71 in 100 ml THF wurde bei -78°C mit 2.0 g (15.76 mmol) I_2 versetzt und bei dieser Temperatur solange gerührt, bis kein Iod bzw. 71 mehr zu erkennen waren. Sodann wurden 2.5 g (~ 17.6 mmol) LiC_5Me_5 in fester Form zugefügt. Es trat sofort ein Farbwechsel von beige nach orange ein. Man ließ

auf 20°C erwärmen, zog das THF im ÖV und schließlich im HV ab, nahm den Rückstand in 100 ml n-Hexan auf und filtrierte von Unlöslichem ab (D4-Fritte). Bei -30°C kristallisierte **72** als oranges Produkt aus (20ml LM). Dieses wurde kapillar isoliert und bei 20°C im ÖV getrocknet.

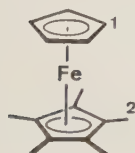
Ausbeute: 2.48 g (9.68 mmol) = 61 % d. Th.

EA: $C_{15}H_{20}Fe$ MG = 256.17 $g\cdot mol^{-1}$

	Fe	C	H
ber.:	21.80 %	70.33 %	7.87 %
gef.:	21.78 %	70.29 %	7.96 %

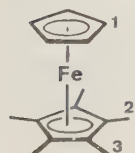
MS: (m/z) 256 (M^+ , 100 %)
 121 ($(\eta^5-C_5H_5)Fe^+$, 40 %)
 56 (Fe^+ , 30 %)

1H -NMR: (27°C; d_8 -THF; 200 MHz)



Kern	δ/ppm
1	3.61
2	1.89

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: (37°C; d_8 -THF; 100 MHz)



Kern	δ/ppm	Multipl.	J_{CH}/Hz
1	71.83	d	173±1
2	11.62	q	125±1
3	80.52	s	-

7.10.6 Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Fe(II)}$ (73) aus $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe(II)I(thf)}_x$ (70) und LiC_9H_7

Man synthetisierte 73 wie unter der Darstellung von 72 beschrieben. 73 fiel in Form rotvioletter Kristalle an.

Ansatz: 3.93 g (17.15 mmol) 71, 2.18 g (17.18 mmol) I_2 , 2.3 g (~18.9 mmol) LiC_9H_7

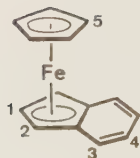
Ausbeute: 2.16 g (9.15 mmol) = 53 % d. Th.

EA: $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Fe}$, $\text{MG} = 236.10 \text{ g mol}^{-1}$

	Fe	C	H
ber.:	23.65 %	71.22 %	5.12 %
gef.:	23.65 %	70.69 %	5.60 %

MS: (m/z) 236 (M^+ , 100 %)
 121 ($(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}^+$, 50 %)
 56 (Fe^+ , 20 %)

$^1\text{H-NMR}$: (27°C ; $\text{d}_8\text{-THF}$; 200.1 MHz)



Kern	δ/ppm	J_{HH}/Hz
1	4.02	$J_{25} = 2.5$
2	4.90	$J_{23} = 0.7$
3	7.52	$\Sigma J_{34} = 9.9$
4	6.85	
5	3.71	

7.10.7 Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{-2-Me})\text{Fe(II)}$ (74) aus $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe(II)I(thf)}_X$ (70) und Li(2-Me-Ind)

Die Synthese erfolgte in analog zur Darstellung von 72.

Ansatz: 2.30 g (10.14 mmol) **71**, 1.29 g (10.14 mmol) I_2 , 1.52 g (~11.2 mmol) Li(2-Me-Ind)

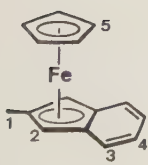
Ausbeute: 1.32 g (5.28 mmol) = 52 % d. Th.

EA: $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Fe}$, MG = 250.12 g mol^{-1}

	Fe	C	H
ber.:	22.33 %	72.03 %	5.64 %
gef.:	22.18 %	72.40 %	5.59 %

MS: (m/z) 250 (M^+ , 100 %)
 121 ($(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}^+$, 40 %)
 56 (Fe^+ , 20 %)

$^1\text{H-NMR}$: (27°C; $\text{d}_8\text{-THF}$; 200.1 MHz)

	Kern	δ/ppm
	1	1.99
	2	4.83
	3	7.45
	4	6.80
	5	3.65

7.10.8 Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5\text{-1,3-Me}_2)\text{Fe(II)}$ (75) aus $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe(II)I(thf)}_x$ (70) und $\text{Li(1,3-Me}_2\text{-Ind)}$

Die Synthese erfolgte analog zur Darstellung von 72.

Ansatz: 4.33 g (18.90 mmol) 71, 2.39 g (18.90 mmol) I_2 , 3.0 g (~20.0 mmol) $\text{Li(1,3-Me}_2\text{-Ind)}$

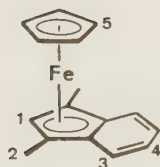
Ausbeute: 2.28 g (8.63 mol) = 46 % d. Th.

EA: $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Fe}$, $\text{MG} = 264.15\text{g mol}^{-1}$

	Fe	C	H
ber.:	21.14 %	72.75 %	6.11 %
gef.:	20.98 %	72.83 %	6.22 %

MS: (m/z) 264 (M^+ , 100 %)
121 ($(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}$, 28 %)
56 (Fe^+ , 26 %)

$^1\text{H-NMR}$: (27°C; $\text{d}_8\text{-THF}$; 200.1 MHz)



Kern	δ/ppm
1	3.96
2	2.36
3	7.28
4	6.87
5	3.52

7.11 Reduktionsreaktionen von $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Fe(II)}$ (110) und $(\eta^5\text{-(2Me)-C}_9\text{H}_6)_2\text{Fe(II)}$ (111) mit Alkalimetallen

Elektrochemische Reduktion von (110) und (111)

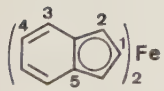
7.11.1 Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Fe(II)}$ (110)

20.57 g (87.56 mmol) $\text{FeCl}_2(\text{thf})_{1.5}$ wurden in 300 ml THF suspendiert und unter kräftigem Rühren mit 22.0 g (~ 189 mmol) LiInd in fester Form versetzt. Die Mischung färbte sich sofort schwarz. Nach beendeter Zugabe von LiInd ließ man eine Stunde nachreagieren, entfernte im ÖV und schließlich im HV das THF, nahm den trockenen Rückstand in 200 ml siedendem Toluol auf, filtrierte über eine D4-Fritte von Unlöslichem ab, wusch den Rückstand mit 50 ml heißem Toluol nach und kühlte das Filtrat auf -30°C ab. **110** kristallisierte in großen schwarz glänzenden Kristallen aus der Lösung. Die Mutterlauge wurde mit einer Glaskapillare abgedrückt, das Produkt 3 mal mit 150 ml n-Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 22.35 g (78.10 mmol) = 89 % d. Th.



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (37°C ; d_6 -THF; 100,6 MHz)

	Kern	δ/ppm	Multipl.	J_{CH}/Hz
	1	70.33	d	175
	2	62.27	d	176
	3	123.18	d	159
	4	127.06	d	163
	5	87.63	s	-

7.11.2 Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{-2-Me})_2\text{Fe(II)}$ (111)

111 wurde auf die gleichen Weise wie 110 synthetisiert. Man setzte 18.39 g (78.28 mmol) $\text{FeCl}_2(\text{thf})_{1.5}$ ein und 22.0 g (~162 mmol) Li(2-Me-Ind) ein.

Ausbeute: 18.93 g (60.25 mmol) = 94 % d. Th.

EA: $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Fe}$, MG = $314.21 \text{ g mol}^{-1}$

	Fe	C	H
ber.:	17.77 %	76.45 %	5.77 %
gef.:	18.03 %	76.26 %	5.58 %

MS: (m/z) 314 (M^+ , 100 %)
 184 ($\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_9$, 25 %)
 129 ($\text{C}_{10}\text{H}_9^+$, 40 %)
 56 (Fe^+ , 8 %)

7.11.3 Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_5\text{-1,3-Me}_2)_2\text{Fe(II)}$ (112)

Die Synthese erfolgte analog zur Arbeitsvorschrift für die Darstellung von 110. 19.72 g (83.95 mmol) wurden mit 25.35 g (~169 mmol) Li(1,3-Me₂-Ind) umgesetzt. 112 wurde aus Ether isoliert, da die Substanz aus Toluol nicht auskristallisierte.

Ausbeute: 26.96 g (78.77 mmol) = 94 % d. Th.

EA: $C_{22}H_{22}Fe$, MG = $342.27 \text{ g mol}^{-1}$

	Fe	C	H
ber.:	16.32 %	77.20 %	6.48 %
gef.:	16.12 %	77.45 %	6.25 %

MS: (m/z) 342 (M^+ , 100 %)
198 ($M^+ - C_{11}H_{12}$, 50 %)
56 (Fe^+ , 15 %)

7.11.4 Reduktion von $(\eta^5-C_9H_7)_2Fe(II)$ (**110**) mit Lithiumstücken

2.78 g (9.71 mmol) **110** wurden in 200 ml THF gelöst und nach Kühlen der Lösung auf -40°C mit 0.358 g (51.58 mmol) Lithiumstücken versetzt. Während der 15 h dauernden Reaktion beobachtete man einen Farbwechsel von schwarzviolett nach rotviolett. Nicht umgesetztes Alkalimetall wurde bei -78°C über eine D3-Glasfilterfritte abfiltriert, zweimal mit -78°C kaltem THF gewaschen und gewogen.

Bei diesem Versuch wurden 0.180 g (25.93 mmol) Lithium, d. h. etwa 35 % mehr als 2 Moläquivalente verbraucht (ber.: 0.135 g = 19.42 mmol).

Man ließ das Filtrat auf 20°C erwärmen, wobei eine Trübung der Lösung zu beobachten war, die mit einer Farbveränderung von rotviolett nach farblos einher ging. Der fein verteilte schwarze Feststoff wurde über eine D4-Fritte abfiltriert, mit THF gewaschen, im ÖV getrocknet und ausgewogen.

Man erhielt 0.56 g Rückstand, der laut Elementaranalyse 55.04 % Fe (gef.: 0.31 g = 5.56 mmol = 57 % d. Th.; ber.: 0.54 g = 9.71 mmol) und 3.76 % Li enthält.

Das Filtrat wurde bis zur Trockene eingengt, hydrolysiert und mit 0.1 n HCl titriert. Durch Titration wurden 21.20 mmol LiInd gefunden (ber.: 19.42 mmol).

Bei einem vergleichbaren Versuch wurden 2.77 g (9.68 mmol) **110** eingesetzt und mit

0.862 g (124.19 mmol) Lithiumstücken reduziert. Der Lithiumverbrauch wurde zu 0.196 g (28.24 mmol) bestimmt, der einem erwarteten Wert von 0.134 g (19.36 mmol) für 2 Moläquivalente gegenüber steht.

Die Titration ergab 20.75 mmol LiInd (ber.: 19.36 mmol). Ferner fielen 0.51 g Rückstand an, der laut Elementaranalyse aus 60.20 % Fe (gef.: 0.31 g = 5.56 mmol = 57 % d. Th.; ber.: 0.54 g = 9.68 mmol) und 4.55 % Li bestand.

7.11.5 Reduktion von $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Fe(II)}$ (**110**) mit Natriumstücken

Die Versuchsdurchführung erfolgte auf die unter der Reduktion von **110** mit Lithium beschriebenen Weise. 4.31 g (15.06 mmol) **110** wurden bei -40°C in THF mit 2.18 g (94.82 mmol) Natriumstücken reduziert.

Der Natriumverbrauch betrug bei diesem Versuch 0.70 g (30.45 mmol); berechnet wurden für 2 Moläquivalente Na 0.69 g (30.12 mmol).

NaInd wurde nach der Hydrolyse mit 0.1 n HCl titriert. Bei diesem Experiment wurden 28.0 mmol NaInd gefunden (ber.: 30.12 mmol). Ferner wurden 0.82 g Rückstand bestehend aus 76.30 % Fe und 7.75 % Na (elementaranalytisch ermittelt) isoliert, was 0.63 g (11.20 mmol = 75 % d. Th.) Fe entsprach (ber.: 0.84 g = 15.06 mmol).

Bei einem vergleichbaren Versuch wurden 3.36 g (11.74 mmol) **110** und 2.14 g (93.08 mmol) Natriumstücke eingesetzt. Es wurde ein Natriumverbrauch von 0.58 g (25.23 mmol) festgestellt (ber.: 23.48 mmol). 23.0 mmol = 98 % d. Th. NaInd wurden nach Titration gefunden. Außerdem konnten 0.76 g Rückstand isoliert werden, bestehend aus 78.66 % Fe und 8.26 % Na (elementaranalytisch ermittelt). Dies bedeutet, daß 0.60 g (10.74 mmol = 92 % d. Th.) Fe erhalten wurden.

7.11.6 Reduktion von $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Fe(II)}$ (**110**) mit Kaliumstücken

6.30 g (22.02 mmol) **110** wurden in der bereits beschriebenen Weise (Li, Na) mit

3.62 g (92.59 mmol) Kaliumstücken umgesetzt.

In diesem Experiment wurden 1.72 g (43.99 mmol) K verbraucht (ber.: 44.04 mmol). Das KInd wurde nach Hydrolyse mit 0.1n HCl titriert und zu 42.0 mmol = 95 % d. Th. bestimmt (ber.: 44.02 mmol). Daneben wurden 1.37 g Rückstand erhalten, der elementaranalytisch untersucht wurde. Gefunden wurden 89.94 % Fe und 5.89 % K. Dies bedeutet, daß 1.23 g (22.06 mmol = 100 %) Fe isoliert wurden.

Eine vergleichbare Reduktion von **111** mit Kaliumstücken lieferte folgendes Resultat: 4.0 g (12.73 mmol) **111** wurden mit 1.90 g (48.60 mmol) K bei -30°C reduziert. Es wurden 1.02 g (26.09 mmol) K verbraucht (ber.: 25.46 mmol), d. h. 2 Moläquivalente Kalium wurden pro Moläquivalent **111** benötigt, um eine vollständige Reduktion zu erzielen. Die Zersetzungsprodukte (Rückstand und $\text{K}(2\text{-Me-Ind})$), die man bei Raumtemperatur erhalten hatte, wurden nicht näher untersucht.

In der gleichen Weise wurde **112** mit K reduziert, jedoch bei -15°C . Die Metallierung erfolgte deutlich langsamer als bei **110** oder bei **111** (Reaktionsdauer 3 Tage). 3.38 g (9.88 mmol) **112** wurden mit 1.78 g (45.53 mmol) K reduziert. Es ergab sich ein Kaliumverbrauch von 0.67 g (17.14 mmol = 87 % d. Th.; ber.: 19.76 mmol). Die Zersetzungsprodukte (Rückstand und $\text{K}(1,3\text{-Me}_2\text{-Ind})$) wurden nicht näher untersucht.

7.11.7 Metallierung von (110) mit Kaliumstücken zu $\text{K}_2\text{Ind}_2\text{Fe}$ (120) und anschließende Oxidation mit 1,2-Dichlorethan zu (110)

3.42 g (11.95 mmol) **110** wurden in der unter der Reduktion von **110** mit Li beschriebenen Weise mit 2.14 g (54.73 mmol) K metalliert. Nach beendeter Reaktion wurde das überschüssige K abfiltriert und ausgewogen. Man hatte 0.95 g (24.30 mmol) K verbraucht (ber.: 0.93 g = 23.90 mmol). Das Filtrat wurde bei -60°C mit 1.18 g (11.95 mmol) 1,2-Dichlorethan versetzt und im Verlaufe von 15 h auf 20°C erwärmt. Das Reaktionsgemisch nahm dabei wieder die schwarzviolette Farbe an, die **110** in

THF-Lösung hat. Das THF wurde im ÖV abgezogen, der Rückstand in 50 ml heißem Toluol aufgenommen und über eine D4-Fritte filtriert. Bei -30°C kristallisierte **110** aus, welches kapillar isoliert, mit Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet wurde. Identifiziert wurde **110** durch MS-Vergleich. Erhalten: 1.80 g (6.29 mmol) = 53 % d. Th.

Bei einem vergleichbaren Versuch wurden 4.75 g (16.60 mmol) **110** mit 2.83 g (72.38 mmol) K umgesetzt und der Kaliumverbrauch zu 1.33 g (34.02 mmol; ber.: 1.30 g = 33.20 mmol) bestimmt. Nach der Oxidation mit 1,2-Dichlorethan an der Gasbürette wurden 202 ml = 8.42 mmol (ber.: 398 ml = 16.60 mmol), d. h. 51 % d. Th., Ethen gefunden.

Außerdem wurden 2.85 g (9.96 mmol) **110** zurückgewonnen, was 60 % der erwarteten Menge entspricht.

7.12 Synthese und Reaktionen von $(\text{thf})_2\text{Li}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Fe}(\text{O})$ (80**), $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_9)\text{Fe}(\text{II})$ (**90**) bzw. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{D-endo})\text{Fe}(\text{II})$ (**91**) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Fe}(\text{II})$ (**94**)**
Synthese von $(\mu, \eta^6, \eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)((\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe})_2$ (100**)**

7.12.1 Darstellung von $(\text{thf})_2\text{Li}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Fe}(\text{O})$ (**80**)

1.07 g (154.16 mmol) Lithiumsand und 19.60 g (152.92 mmol) Naphthalin wurden in 300 ml THF bei -15°C so lange gerührt, bis das Lithium vollständig in Lösung gegangen war (5 h). Zu der dunkelgrünen Lösung gab man 14.20 g (76.33 mmol) Ferrocen in fester Form, ließ auf 20°C erwärmen und rührte die Mischung 15 h, wobei eine dunkelrote Lösung entstand. Anschließend wurde das Lösungsmittel abkondensiert (20°C , ÖV) und der Rückstand in ca. 300 ml Toluol aufgenommen. Man filtrierte vom

LiCp ab (D4-Glasfilterfritte) und kühlte das Filtrat zur Kristallisation von **80** auf -30°C . Der Lithium-Eisen-Komplex kristallisierte in Form dunkler Kristalle aus. Die

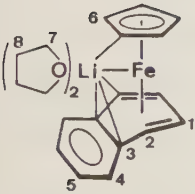
Mutterlauge wurde bei -30°C abgehebert und der Rückstand bei 20°C 3 mal mit 150 ml Pentan gewaschen. Man trocknete **80** bei Raumtemperatur im ÖV.

Ausbeute: 15.63 g (39.05 mmol) = 51 % d. Th.

EA: $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{LiFe}$, $\text{MG} = 400.27 \text{ g mol}^{-1}$

	Fe	Li
ber.:	13.95 %	1.73 %
gef.:	14.15 %	1.71 %

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (-30°C ; d_8 -Toluol; 75.5 MHz)

	Kern	δ/ppm	Multipl.	J_{CH}/Hz
	1	71.90	d	168 ± 2
	2	39.10	d	150 ± 2
	3	150.54	s	-
	4	120.71	d	154 ± 2
	5	120.94	d	156 ± 2
	6	67.46	d	170 ± 2
	7	68.20	t	146 ± 2
	8	25.70	t	134 ± 1

Bei einem vergleichbaren Experiment wurden 17.67 g (94.98 mmol) Ferrocen mit 1.33 g (191.62 mmol) Li in Gegenwart von 24.32 g (189.75 mmol) Naphthalin reduziert. Das gebildete LiCp wurde wie oben beschrieben abgetrennt, aus 200 ml Ether und 20 ml TMEDA umkristallisiert und ausgewogen (Ausbeute **80**: 22.33 g (55.79 mmol) = 59 % d. Th.).

Ausbeute: TMEDALiCp 9.89 g (52.54 mmol) = 55 % d. Th.

EA: $C_{11}H_{21}N_2Li$, MG = 188,24 g mol⁻¹

	Li	N
ber.:	3.69 %	14.88 %
gef.:	3.78 %	14.72 %

Bei einem vergleichbaren Ansatz (17.30 g = 93.0 mmol Ferrocen) wurde das LiCp abgetrennt und nach Hydrolyse das entstandene LiOH titriert (Ausbeute **80**: 21.37 g (53.39 mmol) = 57 % d. Th.).

Durch Titration wurden 85.25 mmol LiCp, d. h. 92 % der errechneten Menge gefunden.

7.12.2 Umsetzung von $(thf)_2Li(\eta^5-C_5H_5)(\eta^4-C_{10}H_8)Fe(0)$ (**80**) mit CO

3.35 g (8.37 mmol) **80** wurden in 50 ml Toluol gelöst und an der Bürette mit CO zur Reaktion gebracht. **80** reagierte mit 2 Mol CO (ber.: 402 ml; gef.: 404 ml), erkennbar an der Gelbfärbung der Reaktionslösung. Nach beendeter CO-Aufnahme wird das Lösungsmittel im HV abkondensiert.

Das Kondensat wurde zur quantitativen Bestimmung von THF und Naphthalin gaschromatographisch untersucht. Man fand 1.21 g (16.78 mmol) THF (ber.: 1.21 g = 16.78 mmol) und 0.90 g (7.02 mmol) Naphthalin, d. h. 84 % der berechneten Menge $C_{10}H_8$ (ber.: 1.07 g = 8.37 mmol). Der erwartete Carbonyl-Komplex TMEDALi($\eta^5-C_5H_5$)(η^2-CO)₂Fe(0) (**81**) konnte nicht isoliert werden.

7.12.3 Darstellung von $(\mu_4 \eta^6_4 \eta^6_{10}\text{-C}_{10}\text{H}_8)((\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe})_2$ (100) durch Umsetzung von $(\text{thf})_2\text{Li}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Fe(0)}$ (80) mit $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe(II)I(thf)}_x$ (70)

Zunächst wurden 3.40 g (14.84 mmol) **71** in 150 ml THF bei -78°C mit 1.89 g (7.45 mmol) I_2 solange gerührt, bis sich die Reaktanden vollständig umgesetzt hatten. Anschließend gab man portionsweise 6.39 g (15.96 mmol) **80** zu und ließ unter Rühren im Verlauf von 5 h auf 20°C erwärmen. Man erhielt ein schwarzes Reaktionsgemisch mit einem mikrokristallinen Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert (D4-Fritte) und aus siedendem THF (ca. 100 ml) umkristallisiert. Die bei 20°C ausgefallenen Kristalle wurden kapillar von der Mutterlauge befreit, mit Ether gewaschen und im ÖV getrocknet.

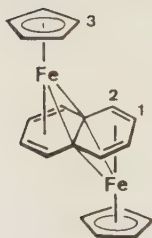
Ausbeute: 2.48 g (6.70 mmol) = 45 % d. Th.

EA: $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Fe}$, MG = $370.06 \text{ g mol}^{-1}$

	Fe	C	H
ber.:	30.18 %	64.91 %	4.90 %
gef.:	30.12 %	64.88 %	4.93 %

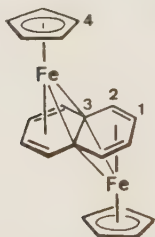
MS: (m/z) 370 (M^+ , 3 %)
 186 ($(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+$, 100 %)
 128 ($\text{C}_{10}\text{H}_8^+$, 100 %)
 121 ($(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}^+$, 55 %)
 56 (Fe^+ , 18 %)

$^1\text{H-NMR}$: (60°C ; $\text{d}_8\text{-THF}$; 200.1 MHz)



Kern	δ /ppm	J_{HH}^H Hz
1	6.55	$J_{12} = 6.8$
2	2.06	
3	3.69	

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR: (40°C; d_8 -THF; 75.5 MHz)



Kern	δ /ppm	Multipl.	J_{CH} Hz
1	75.8	d	171±2
2	57.6	d	163±2
3	101.4	s	-
4	71.2	d	174±2

Aus der Mößbauer-Messung ergab sich für **100** eine Isomerieverschiebung von $\delta = 0.543 \text{ mm}^{-1}$ (290 K), die praktisch identisch ist mit der des Ferrocens ($\delta = 0.53 \text{ mm}^{-1}$ bei 295 K). Die Quadrupolaufspaltung fiel mit $\Delta E_Q = 1.555 \text{ mms}^{-1}$ (290 K) deutlich kleiner aus als beim Ferrocen ($\Delta E_Q = 2.37 \text{ mms}^{-1}$ bei 295 K).

7.12.4 Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_9)\text{Fe(II)}$ (90) aus $(\text{thf})_2\text{Li}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Fe(0)}$ (80) und MeOH

Eine gesättigte Lösung von 9.83 g (24.56 mmol) **80** in 150 ml n-Hexan wurde bei -40°C mit einem ml Methanol versetzt und 5 h gerührt. Dabei entstand eine tiefgrüne Lösung, in der sich ein fein verteilter Feststoff (LiOMe) befand. Man entfernte das Lösungsmittel bei 20°C im ÖV quantitativ, nahm den trockenen Rückstand erneut in 100 ml n-Hexan auf, filtrierte (D4-Fritte) von Unlöslichem ab, engte das Filtrat auf 20 ml ein und stellte es zur Kristallisation bei -78°C ab. **90** fiel als kristallines Produkt von

dunkler Farbe an, das kapillar von der Mutterlauge befreit und im HV getrocknet sowie von freiem Naphthalin gereinigt wurde.

Ausbeute: 3.98 g (15.91 mmol) = 65 % d. Th.

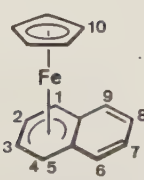
EA: $C_{15}H_{14}Fe$, MG = 250.12 g mol⁻¹

	Fe	C	H
ber.:	22.33 %	72.03 %	5.64 %
gef.:	22.28 %	71.50 %	5.93 %

MS: (m/z) 250 (M⁺, 65 %)
 249 (M⁺-H, 60%)
 184 (M⁺-C₅H₆, 100 %)
 128 (C₁₀H₈⁺, 100 %)
 121 (M⁺-C₁₀H₈, 37 %)
 56 (Fe⁺, 60 %)

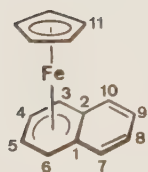
IR: (cm⁻¹) 2770 $\nu(C-H_{exo})$
 3030 $\nu(C-H_{C_5H_5})$

¹H-NMR: (-40°C; d₈-Toluol; 400 MHz)

	Kern	δ /ppm	J_{HH} Hz
	1	6.66	$J_{12} = 5.1$
	2	4.16	$J_{23} = 6.1$
	3	2.57	$J_{34} = 6.1$
	4	2.92	$J_{35} = 0.0$
	5	2.04	$J_{45} = -12.1$

6	6.87	$J_{67} = 8.4$
7	6.68	$J_{78} = 6.4$
8	6.53	$J_{89} = 8.4$
9	7.32	
10	3.57	

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (-30°C ; d_8 -Toluol; 75.5 MHz)



Kern	δ/ppm	Multipl.	J_{CH}/Hz
1	50.66	s	-
2	98.09	s	-
3	72.06	d	168 ± 2
4	79.07	d	165 ± 2
5	22.74	d	163 ± 2
6	30.67	t	128 ± 2
			132 ± 2
7	140.14	d	159 ± 2
8	121.89	d	161 ± 2
9	125.45	d	158 ± 2
10	129.69	d	158 ± 4
11	72.83	d	175 ± 2

7.12.5 Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_9)\text{Fe(II)}$ (90) mit CO zu $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_9)(\text{CO})\text{Fe(II)}$ (92)

2.04 g (8.16 mmol) 90 wurden in 50 ml n-Hexan gelöst und solange unter CO-Atmosphäre gerührt, bis keine weitere Gasaufnahme mehr zu beobachten war. Die grüne Lösung wurde braun und ein brauner Feststoff fiel aus. Man kondensierte das Lösungsmittel im ÖV ab und entfernte wenig freies Naphthalin durch Sublimation im

HV bei 20°C. Der feste braune Rückstand wurde wieder in n-Hexan aufgenommen (ca. 100 ml). Nach Abfiltrieren von wenig Unlöslichem (D4-Fritte), stellte man das Filtrat bei -30°C ab. Das Produkt **92** fiel in Form brauner Kristalle von metallischem Glanz aus, das kapillar von der Mutterlauge befreit und im ÖV getrocknet wurde.

Ausbeute: 1.88 g (6.76 mmol) = 83 % d. Th.

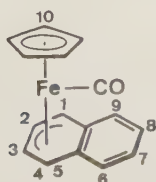
EA: $C_{16}H_{14}OFe$, MG = 278.13 $g\cdot mol^{-1}$

	Fe	C	H
ber.:	20.08 %	69.10 %	5.07 %
gef.:	20.04 %	69.22 %	5.07 %

MS: (m/z) 278 (M^+ , 8 %)
 250 ($M^+ - CO$, 95 %)
 184 ($M^+ - CO - C_5H_6$, 100 %)
 128 ($C_{10}H_8^+$, 40 %)
 56 (Fe^+ , 62 %)

IR: (cm^{-1}) 1918 $\nu(Fe-CO)$
 2900 $\nu(C-H)$

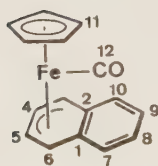
1H -NMR: (27°C; d_8 -THF; 200 MHz)



Kern	δ/ppm	J_{HH}/Hz
1	5.13	$J_{12} \sim 6.5$
2	4.59	$J_{13} \sim 6.5$
3	4.60	$J_{34} = 4.9$
4	2.92	$J_{35} \sim 1.4$

5	2.51	$J_{45} = -21.3$
6	6.49	$J_{17} \sim 1.7$
7	6.72	
8	6.65	
9	6.86	
10	4.50	

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (38°C; d_8 -THF; 75.5 MHz)



Kern	δ/ppm	Multipl.	J_{CH}/Hz
1	130.2	s	-
2	144.9	s	-
3	51.0	d	159 ± 2
4	68.3	d	167 ± 2
5	51.4	d	158 ± 2
6	34.8	t	127 ± 1
7	128.3	d	154 ± 2
8	126.1	d	160 ± 2
9	124.3	d	160 ± 2
10	125.2	d	156 ± 2
11	80.2	d	178 ± 2
12	221.7	s	-

7.12.6 Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_9)\text{Fe(II)}$ (90) mit DPr^iPM (1) zu $\text{DPr}^i\text{PM}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{H})\text{Fe(II)}$ (58)

Zu einer Lösung von 1.84 g (7.36 mmol) **90** in 50 ml n-Hexan wurden bei 20°C 2.5 ml (~9.1 mmol) DPr^iPM pipettiert. Eine Reaktion trat erst allmählich ein, erkennbar am Farbwechsel von grün nach braun. Nach 15 h wurde das Lösungsmittel im ÖV

abkondensiert. Anschließend wurde das Naphthalin durch Sublimation im HV entfernt. (gef.: 0.98 g = 7.65 mmol; ber.: 0.94 g = 7.36 mmol). Den festen Rückstand nahm man in n-Hexan auf (ca. 50 ml), filtrierte von Unlöslichem ab (D4-Fritte) und stellte das Filtrat zur Kristallisation von **58** bei -30°C ab. **58** fiel als oranges kristallines Produkt aus, das kapillar isoliert wurde.

Ausbeute: 1.78 g (4.81 mmol) = 65 % d. Th.

EA: $C_{18}H_{36}P_2Fe$, MG = $370.28 \text{ g mol}^{-1}$

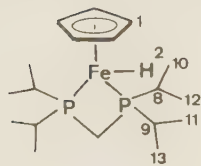
	Fe	P
ber.:	15.08 %	16.73 %
gef.:	15.26 %	16.85 %

MS: (m/z) 370 (M^+ , 97 %)
 327 ($M^+ - C_3H_7$, 28 %)
 262 ($Pr^iPCH_2Pr^iHFe^+$, 30 %)
 220 ($Pr^iHPCH_2Pr^iHFe^+$, 62 %)
 178 ($H_2PCH_2Pr^iHFe^+$, 25 %)
 121 ($(\eta^5-C_5H_5)Fe^+$, 20 %)
 43 ($C_3H_7^+$; 23 %)

IR: (cm^{-1}) 1864 $\nu(Fe-H)$
 3090 $\nu(C-H_{C_5H_5})$

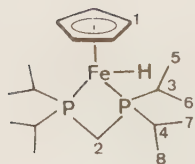
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR: (GT; d_8 -THF; 32.4 MHz) δ = 73.4 ppm

$^1H\{^{31}P\}$ -NMR: (27°C; d_8 -THF; 200.1 MHz)



Kern	δ/ppm	$J_{\text{HH}}^{\text{Hz}}$	$J_{\text{HP}}^{\text{Hz}}$
1	4.00	$J_{2\text{P}} = 63.8$	
2	-13.15	$J_{214} = 4.2$	
8	1.75	$J_{1415} = -14.7$	
9	2.02	$J_{812} = 6.9$	
10	1.07	$J_{810} \sim 6.9$	
11	1.23	$J_{913} = 7.1$	
12	0.99	$J_{911} \sim 7.1$	
13	1.20	$\Sigma J_{8\text{P}} = 12.5$	
14	2.50	$\Sigma J_{9\text{P}} = 6.6$	
15	2.25	$J_{14\text{P}} = 8.2$	
		$J_{15\text{P}} = 9.9$	
		$J_{10\text{P}} = 11.6$	
		$J_{11\text{P}} = 13.1$	
		$J_{12\text{P}} = 13.8$	
		$J_{13\text{P}} = 12.7$	

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (38°C; d_8 -THF; 75.5 MHz)



Kern	δ/ppm	Multipl.	$J_{\text{CH}}^{\text{Hz}}$	$J_{(\text{P,C}+\text{P,C})}^{\text{Hz}}$
1	70.2	d	172 ± 1	-
2	33.2	t	131 ± 1	26.8
3	31.6	d	127 ± 1	6.0
4	27.8	d	127 ± 1	22.2
5	20.1	q	126 ± 1	6.0
6	20.1	q	126 ± 1	6.0
7	19.5	q	126 ± 1	-
8	19.5	q	126 ± 1	-

7.12.7 Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_9)\text{Fe(II)}$ (90) mit DPr^iPP zu $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{H})\text{Fe(II)}$ (50)

Eine Lösung von 1.94 g (7.76 mmol) **90** in 50 ml n-Hexan wurde bei 20°C vorgelegt und mit 2.5 ml (~8.1 mmol) DPr^iPP versetzt. Innerhalb weniger Minuten entstand aus dem grünen ein braunes Reaktionsgemisch. Die Aufarbeitung erfolgte auf die unter der Darstellung von **50** angegebenen Weise. Identifiziert wird **50** durch IR- und MS-Vergleich.

Ausbeute: 2.67 g (6.70 mmol) = 86 % d. Th.

7.12.8 Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_9)\text{Fe(II)}$ (90) mit PEt_3 zu $(\text{PEt}_3)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{H})\text{Fe(II)}$ (59)

1.40 g (5.60 mmol) **90** wurden in 50 ml n-Hexan gelöst und mit 2 ml (~13.5 mmol) PEt_3 versetzt. Es trat sofort ein Farbwechsel von grün nach braun ein. Man kondensierte das Lösungsmittel im ÖV ab, befreite den Rückstand im HV vom Naphthalin und kristallisierte den Komplex aus wenig n-Hexan um. **59** fiel bei -78°C als kristallines Produkt von gelber Farbe aus, das kapillar isoliert und bei 20°C im ÖV getrocknet wurde.

Ausbeute: 1.28 g (3.57 mmol) = 64 % d. Th.

EA: $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{Fe}$, MG = 358.27 g mol^{-1}

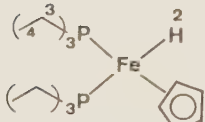
	Fe	P
ber.:	15.59 %	17.29 %
gef.:	15.46 %	17.15 %

MS: (m/z) 358 (M^+ , 34 %)
 292 ($M^+ - C_5H_6$, 100 %)
 264 ($PEt_3PEt_2HFe^+$, 36 %)

IR: (cm^{-1}) 1867 $\nu(Fe-H)$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR: ($-30^\circ C$; d_8 -THF; 32.4 MHz) $\delta = 69.3$ ppm

$^1H\{^{31}P\}$ -NMR: ($27^\circ C$; d_8 -THF; 200.1 MHz)

	Kern	δ/ppm	$J_{HP}Hz$
	1	3.91	$J_{HP} = 81.5Hz$
	2	-15.59	
	3	1.37	
	4	1.02	

7.12.9 Umsetzung von $(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-C_{10}H_9)Fe(II)$ (**90**) mit $Pr^i_2P(CH_2)_2NMe_2$ zu $Pr^i_2P(CH_2)_2NMe_2(\eta^5-C_5H_5)(H)Fe(II)$ (**67**)

1.48 g (5.92 mmol) festes **90** wurden mit 1.3 ml (~ 6.0 mmol) $Pr^i_2P(CH_2)_2NMe_2$ versetzt. In einer exothermen Reaktion trat sofort ein Farbwechsel von grün nach braun ein. Man kondensierte das Lösungsmittel im ÖV ab, befreite den Rückstand im HV vom Naphthalin und kristallisierte den Komplex aus wenig n-Hexan bei $-30^\circ C$. **67** fiel als kristallines Produkt von gelber Farbe an.

Ausbeute: 1.36 g (4.37 mmol) = 74 % d. Th.

EA: $C_{15}H_{30}NPFe$, MG = 311.23 g mol^{-1}

	Fe	P	N
ber.:	17.94 %	9.95 %	4.50 %
gef.:	18.59 %	10.28 %	4.57 %

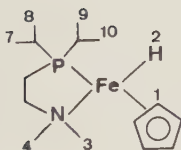
MS: (m/z) 311 (M^+ , 34 %)
 217 ($M^+ - C_7H_{10}$, 18 %)
 58 $((Me_2NCH_2)^+)$, 100 %)

IR: (cm $^{-1}$) 1800 $\nu(Fe-H)$

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR: (GT; d_8 -THF; 32.4 MHz) δ = 118.7 ppm

$^1H\{^{31}P\}$ -NMR: (27°C; d_8 -THF; 200.1 MHz)

	Kern	δ/ppm	$J_{HP}Hz$
	1	3.66	$J_{2P} = 79.6Hz$
	2	-12.87	
	3	2.66	
	4	2.30	
	7	1.59	
	8	1.37	
	9	1.10	
	10	0.85	



7.12.10 Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{D-endo})\text{Fe(II)}$ (91) aus $(\text{thf})_2\text{Li}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Fe(0)}$ (80) und MeOD

Zu einer gesättigten Lösung von 3.03 g (7.57 mmol) **80** in 100 ml n-Hexan wurden bei -40°C 0.35 ml (~7.8 mmol) MeOD pipettiert. Die Aufarbeitung erfolgte in der gleichen Weise wie unter der Darstellung von **90** beschrieben.

Ausbeute: 1.07 g (4.26 mmol) = 56 % d. Th.

EA: $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{DFe}$, MG = 251.13 gmol^{-1}

Fe

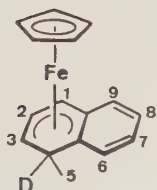
ber.: 22.24 %

gef.: 22.06 %

MS: (m/z) 251 (M^+ , 55 %)
 250 ($\text{M}^+ - \text{H}$, 50 %)
 184 ($\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5\text{D}$, 90 %)
 128 ($\text{C}_{10}\text{H}_8^+$, 100 %)
 56 (Fe^+ , 97 %)

IR: (cm^{-1}) 2770 $\nu(\text{C-H}_{\text{exo}})$
 2180 $\nu(\text{C-D}_{\text{endo}})$
 3030 $\nu(\text{C-H}_{\text{C}_5\text{H}_5})$

$^1\text{H-NMR}$: (27°C ; $\text{d}_8\text{-THF}$; 200.1 MHz)



Kern	δ/ppm	J_{HH}/Hz
1	6.92	$J_{12} = 5.2$
2	4.34	$J_{23} = 6.4$
3	2.66	$J_{35} = 0.0$
5	1.84	$J_{67} = 8.5$
6	6.97	$J_{78} = 6.3$
7	6.76	$J_{89} = 8.5$
8	6.64	
9	7.50	
10	3.65	

7.12.11 Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{D-endo})\text{Fe(II)}$ (**91**) mit CO zu $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{D-endo})\text{COFe(II)}$ (**93**)

Die Synthese erfolgte analog zur Darstellung von **92**. 2.35 g (9.36 mmol) **91** wurden an der Gasbürette unter CO-Atmosphäre solange gerührt, bis die Gasaufnahme abgeschlossen war. Die verbrauchte CO-Menge wurde zu 241 ml (ber.: 225 ml) bestimmt und entsprach damit einem Moläquivalent.

Ausbeute: 1.92 g (6.88 mmol) = 73 % d. Th.

EA: $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{DOFe}$, MG = $279.14 \text{ g mol}^{-1}$

Fe

ber.: 20.28 %

gef.: 20.01 %

MS: (m/z) 279 (M^+ , 8% %)

 251 ($M^+ - CO$, 100 %)

 184 ($M^+ - CO - C_5H_5D$, 100 %)

 128 ($C_{10}H_8$, 42 %)

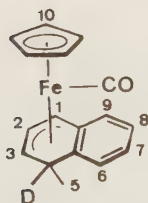
 56 (Fe^+ , 65 %)

IR: (cm^{-1}) 1920 $\nu(Fe-CO)$

 2140 $\nu(C-D)$

^1H-NMR : ($27^\circ C$; d_8 -THF; 200.1 MHz)

	Kern	δ/ppm
	1	5.12
	2	4.57
	3	4.57
	4	-
	5	2.92
	6	6.48
	7	6.72
	8	6.65
	9	6.86
	10	4.51



7.12.12 Umsetzung von $(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-C_{10}H_8D-endo)Fe(II)$ (**91**) mit DPr^iPM (**1**) zu $DPr^iPM(\eta^5-C_5H_5)(D)Fe(II)$ (**68**)

Man erhielt **68** auf die gleiche Weise wie **58**. 2.84 g (11.31 mmol) **91** wurden in n-Hexan gelöst bei $20^\circ C$ mit 4 ml (~ 14 mmol) **1** umgesetzt.

Bei diesem Versuch wurden 1.75 g (13.65 mmol) Naphthalin isoliert. Dies ist etwas

mehr als man erwartete (ber.: 1.45 g = 11.31 mmol). Laut MS-Spektrum waren maximal 6 % des Naphthalins einfach deuteriert.

Ausbeute: 3.02 g (8.13 mmol) = 73 % d. Th.

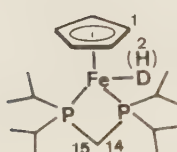
EA: $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{DP}_2\text{Fe}$, MG = $371.29 \text{ g mol}^{-1}$

	Fe	P
ber.:	15.04 %	16.68 %
gef.:	14.78 %	16.30 %

<u>MS:</u> (m/z)	371 (M^+ , 95 %)
	328 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$, 27 %)
	262 ($\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_4\text{D} - \text{C}_3\text{H}_7$, 35 %)
	220 ($\text{Pr}^i\text{HPCCH}_2\text{PPr}^i\text{HFe}^+$, 54 %)
	178 ($\text{H}_2\text{PCH}_2\text{PPr}^i\text{HFe}^+$, 21 %)
	121 ($(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}^+$, 28 %)
	43 (C_3H_7^+ , 100 %)
	41 (C_3H_5^+ , 75 %)

<u>IR:</u> (cm^{-1})	1864 $\nu(\text{Fe-H})$
	1342 $\nu(\text{Fe-D})$
	3090 $\nu(\text{C-H}_{\text{C}_5\text{H}_5})$

$^1\text{H-NMR}$: (27°C ; $\text{d}_8\text{-THF}$; 200.1 MHz)

	Kern	δ/ppm
	1	4.00
	2	-13.15
	8	1.75
	9	2.02
	14	2.50
	15	2.24

Laut $^1\text{H-NMR}$ liegen **68** und **58** im Verhältnis von 86 : 14 vor.

7.12.13 Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{D-endo})\text{Fe(II)}$ (91**) mit DPr^iPP zu $\text{DPr}^i\text{PP}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{D})\text{Fe(II)}$ (**69**)**

Man erhielt **69** analog der Arbeitsvorschrift von **50**. 3.54 g (14.10 mmol) **91** wurden in n-Hexan vorgelegt und mit 4.5 ml (~ 14.7 mmol) DPr^iPP umgesetzt. Bei diesem Versuch wurden 1.64 g (12.80 mmol) = 91 % d. Th. Naphthalin isoliert (ber.: 1.81 g = 14.10 mmol).

Ausbeute: 3.91 g (9.79 mmol) = 69 % d. Th.

EA: $\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{DP}_2\text{Fe}$, $\text{MG} = 399.34 \text{ g mol}^{-1}$

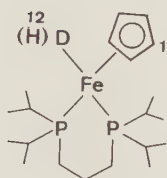
	Fe	P
ber.:	13.98 %	15.51 %
gef.:	13.72 %	15.35 %

MS: (m/z) 399 (M^+ , 60 %)

- 290 ($M^+-C_3H_6-C_5H_5D$, 60 %)
 248 ($Pr^iHP(CH_2)_3PHPr^iFe^+$, 100 %)
 206 ($H_2P(CH_2)_3Pr^iHFe^+$, 57 %)
 43 ($C_6H_7^+$, 14 %)
 41 ($C_6H_5^+$, 18 %)

IR: (cm^{-1}) 1905 $\nu(Fe-H)$
 ~1370 $\nu(Fe-D)$
 3098 $\nu(C-H_{C_5H_5})$

$^1H\{^{31}P\}$ -NMR: ($27^\circ C$; d_8 -THF; 200.1 MHz)

	Kern	δ/ppm
	1	4.05
	12	-16.67

Aus dem 1H -NMR-Spektrum ergab sich ein Verhältnis von 97:3 für die beiden Komponenten **69** und **50**.

7.12.14 Umsetzung von $(\eta^5-C_5H_5)(\eta^4-C_8H_{10})Fe(II)$ (71**) mit Cyclohexa-1,3-dien zu $(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-C_6H_7)Fe(II)^{121}$ (**94**)**

5.55 g (24.22 mmol) (**71**) wurden bei Raumtemperatur mit 5.55 ml (4.66 g = 58.22 mmol) Cyclohexa-1,3-dien versetzt und 16 h gerührt. Sodann wurde das Reaktionsgemisch in 50 ml n-Hexan aufgenommen und filtriert (D4-Fritte). Das Filtrat wurde auf $-78^\circ C$ abgekühlt. (**71**) kristallisierte in Form orangeroter Nadeln aus, die von der Mutterlauge befreit, mit wenig kaltem ($-78^\circ C$) n-Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet wurden.

Ausbeute: 2.96 g (14.79 mmol) 61 %

EA: $C_{11}H_{12}Fe$, MG = 200.06 $gmol^{-1}$

MS: (m/z) 200 (M^+ , 70 %)
 199 ($M^+ - H$, 85 %)
 134 ($(C_6H_6Fe)^+$, 90 %)
 78 ($C_6H_6^+$, 30 %)
 56 (Fe^+ , 100 %)

IR: (cm^{-1}) 2770 $\nu(C-H_{exo})$

1H -NMR: ($27^\circ C$; d_8 -THF; 200.1 MHz)



Kern	δ/ppm	J_{HH}/Hz
1	6.06	$J_{12} = 5.0$
2	4.22	$J_{13} \sim 1.0$
3	2.05	$J_{23} = 6.4$
4	2.39	$J_{34} = 6.6$
5	1.41	$J_{35} = 0.0$
6	4.25	$J_{45} = -12.3$

Literaturverzeichnis

- 1) C. A. Tolman,
Chem. Rev., **1977**, 77, 313
- 2) B. L. Shaw,
J. Organometal. Chem., **1980**, 200, 307
- 3) a) R. M. Beesley, C. K. Ingold und J. F. Thorpe,
J. Chem. Soc., **1915**, 107, 1080
b) C. K. Ingold,
J. Chem. Soc., **1921**, 119, 305
- 4) N. L. Allinger und V. Zalkow,
J. Chem. Soc., **1960**, 701
- 5) M. L. H. Green, C. N. Street und G. Wilkinson,
Z. Naturforsch.; **1959**, 14b, 738
- 6) a) M. L. H. Green und T. Saito,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1969**, 208
b) K. Jonas und G. Wilke,
Angew. Chem., **1969**, 81, 534
c) K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba und G. Wilke
Angew. Chem., **1973** 23, 1002
d) K. Jonas,
J. Organometal. Chem., **1974**, 78, 273
- 7) B. A. Frenz und U. A. Ibers,
Transition Metal Hydrides, S. 45.,
Dekker, New York **1971**
- 8) a) C. Krüger,
Angew. Chem., **1972**, 84, 412
b) B. Barnett, C. Krüger, Y.-H. Tsay, R. H. Summerville und R. Hoffmann,
Chem. Ber., **1977**, 110, 3900
- 9) a) K. Jonas und G. Koepe,
unveröffentlichte Ergebnisse
b) K. Jonas,
Angew. Chem., **1985**, 97, 292
c) K. Jonas,
Pure and Appl. Chem., **1984**, 56, 63 und zit. Lit.
d) H. Priemer,
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum **1987**

- 10) a) P. W. Jolly und K. Jonas,
Angew. Chem., **1968**, *80*, 705
b) P. W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger und Y.-H. Tsay,
J. Organometal. Chem., **1971**, *33*, 109
- 11) K. Fischer, K. Jonas und G. Wilke,
Angew. Chem., **1973**, *85*, 620
- 12) a) G. Wilke und G. Herrman,
Angew. Chem., **1962**, *74*, 693
b) P. W. Jolly, I. Tkatchenko und G. Wilke,
Angew. Chem., **1971**, *83*, 328
c) C. Krüger und Y.-H. Tsay,
J. Organometal. Chem., **1972**, *34*, 387
- 13) K. R. Pörschke, R. Mynott, C. Krüger und M. J. Romao,
Z. Naturforsch., **1984**, *39b*, 1076
- 14) W. Schröder, K. R. Pörschke, Y.-H. Tsay und C. Krüger,
Angew. Chem., **1987**, *99*, 953
- 15) W. Bonrath,
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum **1988**
- 16) a) K. Jonas, R. Mynott, C. Krüger, J. C. Sekutowski und Y.-H. Tsay,
Angew. Chem., **1976**, *88*, 808
b) K. Jonas,
Habilitationsschrift, Ruhr-Universität Bochum **1978**
c) D. Habermann,
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum **1980**
d) K. Jonas und C. Krüger,
Angew. Chem., **1980**, *92*, 513
e) K. Jonas,
Adv. Organomet. Chem., **1981**, *19*, 97
- 17) a) H. F. Klein, J. Groß, J.-M. Bassett und U. Schubert,
Z. Naturforsch., **1980**, *35b*, 614
b) H. F. Klein, H. Witty und U. Schubert,
J. Chem. Soc., Chem. Commun, **1983**, 231
- 18) a) H. F. Klein,
Angew. Chem., **1971**, *83*, 363
b) H. F. Klein und H.H. Karsch,
Inorg. Chem., **1975**, *14*, 473
- 19) a) L. Schieferstein,
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum **1978**

- b) K. Jonas und L. Schieferstein,
Angew. Chem., **1979**, 91, 590
- c) K. Jonas, L. Schieferstein, C. Krüger und Y.-H. Tsay
Angew. Chem., **1979**, 91, 590
- d) A. J. Deeming,
Comprehensive Organometallic Chemistry Vol. 4, S. 385f.
Pergamon Press **1982**
- 20) a) K. Jonas und W. Rüsseler,
Angew. Chem., **1986**, 98, 905
b) W. Rüsseler,
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum **1986**
- 21) a) L. Soloveichik, O. G. Ellert, Z. M. Seifulina, Yu. V. Rakitin
und V. M. Novotortsev,
Inorg. Chim. Acta, **1985**, 96, 123
b) M. Aresta, C. F. Nobile und D. Petruzelli,
Inorg. Chem., **1977**, 16, 1817
c) B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer und D. Walther,
Anorganische Synthesechemie-Ein integriertes Praktikum, S. 30.,
Springer Verlag, Berlin Heidelberg **1986**
- 22) S. Herzog, K. Gustav, E. Krüger, H. Oberender und R. Schuster,
Z. Chem., **1963**, 3, 428
- 23) K. Issleib,
Pure Appl. Chem., **1976**, 44, 273
- 24) K. Issleib und G. Wilde,
Z. Anorg. Allg. Chem., **1961**, 312, 287
- 25) H. H. Karsch,
Chem. Ber., **1977**, 110, 2222
- 26) J. Chatt und R. G. Hayter,
J. Chem. Soc., **1961**, 5507
- 27) a) A. R. Hermes und S. Giralomi,
Inorg. Chem., **1988**, 27, 1775
b) K. Jonas und M. Hannappel,
unveröffentlichte Ergebnisse
- 28) H. Lehmkuhl, K. Mehler und G. Hauschild,
Chem. Ber., **1983**, 116, 438

- 29) a) A. J. Deeming,
Comprehensive Organometallic Chemistry Vol. 4, S. 377f.
Pergamon Press **1982**
b) S. Komiya, H. Minato, T. Ikariya, T. Yamamoto und A. Yamamoto,
J. Organometal. Chem., **1983**, 254, 83
c) H. Fleckner, F.-W. Grevels und D. Hess,
J. Am. Chem. Soc., **1984**, 106, 2027
d) H. Hoberg und K. Jenni,
J. Organometal. Chem., **1986**, 301, C 59
e) H. Angermund, F.-W. Grevels, R. Moser, R. Benn,
C. Krüger und M. J. Romao,
Organometallics, **1988**, 7, 1994
- 30) R. Mackenzie und P. L. Timms,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1974**, 650
- 31) H. Hoberg, K. Jenni, K. Angermund und C. Krüger,
Angew. Chem., **1987**, 99, 141
- 32) A. R. Hermes und G. S. Giralomi,
Organometallics, **1987**, 6, 763
- 33) a) H. H. Karsch, H.-F. Klein und H. Schmidbauer,
Angew. Chem., **1975**, 87, 630
b) J. W. Rathke und E. L. Muetterties,
J. Am. Chem. Soc., **1975**, 97, 3272
- 34) H. H. Karsch, H.-F. Klein und H. Schmidbauer,
Chem. Ber., **1977**, 110, 2200
- 35) L. S. Bartell, E. A. Roth, C. D. Hollowell, K. Kuchitsu und J. E. Young, Jr.
J. Chem. Physics, **1965**, 42, 2683
- 36) a) T. A. Manuel und F. G. A. Stone,
J. Am. Chem. Soc., **1960**, 82, 366
b) B. Dickens und W. N. Lipscomb,
J. Am. Chem. Soc., **1961**, 83, 489
c) B. Dickens und W. N. Lipscomb,
J. Chem. Physics, **1962**, 37, 2084
d) H. P. Fritz und H. Keller,
Chem. Ber., **1962**, 95, 158
e) G. Allegra, A. Colombo und A. Immirzi,
J. Am. Chem. Soc., **1968**, 90, 4455
f) A. Carbonaro, A. Greco und G. Dall'asta,
J. Organometal. Chem., **1969**, 20, 177
g) A. Carbonaro und A. Greco,
J. Organometal. Chem., **1970**, 25, 477

- h) I. W. Bassi und R. Scordamaglia,
J. Organometal. Chem., **1972**, 37, 353
- i) F. A. Cotton und D. L. Hunter,
J. Am. Chem. Soc., **1976**, 98, 1413
- j) S. D. Ittel und C. A. Tolman,
Organometallics, **1982**, 1, 1432
- 37) K. Jonas, F. Scott, C. Krüger und P. Betz,
unveröffentlichte Ergebnisse
- 38) K. Jonas, W. Rüsseler, C. Krüger und E. Raabe,
Angew. Chem., **1986**, 98, 905
- 39) J. O. Albright, S. Datta, B. Dezube, J. K. Kouba, D. S. Marynick,
S. S. Wreford und Bruce M. Foxman,
J. Am. Chem. Soc., **1979**, 101, 611
- 40) A. S. Batsanov, Yu. T. Struchkov, G. P. Zol'nikova,
I. I. Kritskaya und D. N. Kravtsov,
Doklady Chemistry, **1987**, 293, 139
- 41) J. W. Hull, Jr. und W. L. Gladfelter,
Organometallics, **1984**, 3, 605
- 42) a) E. O. Fischer, K. Öfele, H. Essler, W. Fröhlich, J. P. Mortensen
und W. Semmlinger,
Chem. Ber., **1958**, 91, 2763
b) V. Desobry und E. P. Kündig,
Helv. Chim. Acta, **1981**, 64, 1288
- 43) E. P. Kündig, C. Perret und S. Spichiger,
J. Organometal. Chem., **1985**, 286, 183
- 44) a) E. P. Kündig und P. L. Timms,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1977**, 912
b) Ch. Elschenbroich und R. Möckel,
Angew. Chem., **1977**, 89, 908
- 45) P. D. Morand und C. G. Francis,
Inorg. Chem., **1985**, 24, 56
- 46) C. R. Landis und J. Halpern,
Organometallics, **1983**, 2, 840
- 47) a) K. Jonas,
J. Organometal. Chem., **1974**, 78, 273

- 48) E. O. Fischer und R. D. Fischer,
Angew. Chem., **1960**, 72, 919
- 49) S. D. Ittel, F. A. Van-Catledge und J. P. Jesson,
J. Am. Chem. Soc., **1979**, 101, 3874
- 50) a) J. Halpern,
Inorg. Chim. Acta, **1985**, 100, 41
b) J. A. Labinger und J. E. Bercaw,
Organometallics, **1988**, 7, 926
- 51) G. Fachinetti und C. Floriani,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1974**, 516
- 52) P. K. Rush, S. K. Noh und M. Brookhart,
Organometallics, **1986**, 5, 1745
- 53) W. S. Benfield und M. L. H. Green,
J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1974**, 1324
- 54) a) M. Canestrari, M. L. H. Green und A. Izquierdo,
J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1984**, 2795
b) H. E. Bunting, M. L. H. Green und P. A. Newman,
J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1988**, 557
- 55) K. Jonas, E. Deffense und D. Habermann,
Angew. Chem., **1983**, 95, 729
- 56) A. R. Hermes und G. S. Giralomi,
Organometallics, **1988**, 7, 394
- 57) T. S. Piper und G. Wilkinson,
J. Inorg. Nucl. Chem., **1956**, 3, 104
- 58) A. Davison, J. A. McCleverty und G. Wilkinson,
J. Chem. Soc., **1963**, 1133
- 59) S. B. Fergusson, L. J. Sanderson, T. A. Shackleton und M. C. Baird,
Inorg. Chim. Acta, **1984**, 83, L₄₅
- 60) a) P. M. Treichel, R. L. Shubkin, K. W. Barnett und D. Reichard,
Inorg. Chem., **1966**, 5, 1177
b) A. N. Nesmeyanov, L. G. Makarova und I. V. Polovyanyuk,
J. Organomet. Chem., **1970**, 22, 707
c) A. N. Nesmeyanov, I. F. Leshcheva, I. V. Polovyanyuk,
YU. A. Ustynyuk und L. G. Makarova,
J. Organometal. Chem., **1972**, 37, 159

- d) M. J. Mays und P. L. Sears,
J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1973**, 1873
- e) T. C. Flood, F. J. Disanti und D. L. Miles,
Inorg. Chem., **1976**, *15*, 1910
- f) R. D. Adams, A. Davison und J. P. Selegue,
J. Am. Chem. Soc., **1979**, *101*, 7232
- g) H. Lehmkuhl und G. Mehler,
Chem. Ber., **1985**, *118*, 2407
- h) H. Lehmkuhl, G. Mehler, R. Benn, A. Rufinska, G. Schroth,
C. Krüger und E. Raabe,
Chem. Ber., **1987**, *120*, 1987
- i) F. Scott S. Cronje und H. G. Raubenheimer,
J. Organomet. Chem., **1987**, *326*, C 40

- 61) P. E. Garrou,
Chem. Rev., **1981**, *81*, 229

- 62) T. G. Appleton, M. A. Bennett und I. B. Tomkins,
J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1976**, 439

- 63) S. Hietkamp, D. J. Stufken und K. Vrieze,
J. Organometal. Chem., **1979**, *169*, 107

- 64) D. A. Slack und M. C. Baird,
Inorg. Chim. Acta, **1977**, *24*, 277

- 65) K. Angermund, K. H. Claus, R. Goddard und C. Krüger,
Angew. Chem., **1985**, *97*, 241

- 66) D. H. Hill und A. Sen,
J. Am. Chem. Soc., **1988**, *110*, 1650

- 67) J. Okuda,
J. Organometal. Chem., **1987**, *333*, C 41

- 68) U. Kölle, B. Fuss, F. Khouzami und J. Gersdorf
J. Organometal. Chem., **1985**, *290*, 77

- 69) a) J. M. Manriquez,
Simp. Quim. Inorg. "Met. Transicion", 1st 101 **1985**
b) E. E. Bunel, L. Valle und J. M. Manriques,
Organometallics, **1985**, *4*, 1680

- 70) a) A. N. Nesmeyanov und E. G. Perevalova,
Dokl. Akad. Nauk SSSR, **1957**, *112*, 439
b) idem ibid, **1958**, *120*, 1263

- c) H. Werner,
Fortschr. d. chem. Forschung, **1972**, 28, 141
- 71) R. B. King und M. B. Bisnette,
Inorg. Chem., **1964**, 3, 796
- 72) J. A. Belmont und M. S. Wrigthon,
Organometallics, **1986**, 5, 1421
- 73) P. M. Treichel, J. W. Johnson und J. C. Calabrese,
J. Organomet. Chem., **1975**, 88, 215
- 74) a) J. C. Smart und J. L. Robbins,
J. Am. Chem. Soc., **1978**, 100, 3936
b) J. L. Robbins, N. M. Edelstein, S. R. Cooper und J. C. Smart,
J. Am. Chem. Soc., **1979**, 101, 3853
- 75) a) V. Wiskamp,
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum **1981**
b) K. Jonas und V. Wiskamp,
Z. Naturforsch., **1983**, 38b, 1113
- 76) J. D. L. Holloway, W. L. Bowden und W. E. Geiger, Jr.,
J. Am. Chem. Soc., **1977**, 99, 7089
- 77) J. D. L. Holloway und W. E. Geiger, Jr.,
J. Am. Chem. Soc., **1979**, 101, 2038
- 78) a) A. A. Vleck,
Collect. Czech. Chem. Commun., **1965**, 30, 952
b) N. El Murr, R. Dabard und E. Laviron,
J. Organomet. Chem., **1973**, 47, C 13
c) W. E. Geiger, Jr.,
J. Am. Chem. Soc., **1974**, 96, 2632
- 79) a) Y. Mugnier, C. Moise, J. Tirouflet und E. Laviron,
J. Organomet. Chem., **1980**, 186, C 49
b) N. Ito, T. Sajo und S. Aoyagui,
J. Organomet. Chem., **1983**, 247, 301
- 80) N. G. Connelly und W. E. Geiger,
Adv. Organomet. Chem., **1984**, 23, 1
- 81) R. C. Weast,
Handbook of Chemistry and Physics, 56. Ausgabe
CRC Press Cleveland, Ohio **1975-1976**

- 82) a) R. J. Wilson, L. F. Warren, Jr. und M. F. Hawthorne,
J. Am. Chem. Soc., **1969**, *91*, 758
b) S. P. Gubin, S. A. Smirnova und L. I. Denisovich,
J. Organomet. Chem., **1971**, *30*, 257
c) R. P. Van Duyne und C. N. Reilley,
Anal. Chem., **1972**, *44*, 158
- 83) a) A. J. Hart-Davis, C. White und R. J. Mawby,
Inorg. Chim. Acta, **1970**, *4*, 441
b) D. J. Jones und R. J. Mawby,
Inorg. Chim. Acta, **1972**, *6*, 157
c) P. Caddy, M. Green, E. O'Brien, L. E. Smart und P. Woodward,
Angew. Chem., **1977**, *89*, 671
d) P. Caddy, M. Green, E. O'Brien, L. E. Smart und P. Woodward,
J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1980**, 962
e) M. E. Rerek, L.-N. Ji und F. Basolo,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1980**, 1208
f) R. M. Kowaleski, A. L. Rheingold, W. C. Troglor und F. Basolo,
J. Am. Chem. Soc., **1986**, *108*, 2460
g) T. C. Forschner, A. R. Cutler und R. K. Kullnig,
Organometallic, **1987**, *6*, 889
- 84) K. Cibura,
Dissertation Ruhr-Universität Bochum **1985**
- 85) M. E. Rerek und F. Basolo,
Organometallics, **1983**, *2*, 372
- 86) a) D. H. Evans,
Accounts Chem. Research, **1977**, *10*, 313
c) B. Speiser,
Chemie in unserer Zeit, **1981**, *15*, 62
c) J. Heinze,
Angew. Chem., **1984**, *96*, 823
- 87) a) N. T. Anh, M. Elian und R. Hoffmann,
J. Am. Chem. Soc., **1978**, *100*, 110
b) T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann C. P. Lillya und P. A. Dobosh,
J. Am. Chem. Soc., **1983**, *105*, 3396
- 88) a) R. D. Rieke,
Accounts Chem. Research, **1977**, *10*, 301
b) A. V. Kavliunas, A. Taylor und R. D. Rieke,
Organometallics, **1983**, *2*, 377
- 89) R. Harvey,
Synthesis, **1970**, 161

- 90) W. Köhnlein, K. W. Böldeker und U. Schindewolf,
Angew. Chem., **1967**, 79, 318
- 91) E. Heilbronner und H. Bock,
Das HMO-Modell und seine Anwendung - Grundlagen und Handhabung
Verlag Chemie GMBH, Weinheim **1968**
- 92) G. Briegleb,
Angew. Chem., **1964**, 76, 326
- 93) a) K. Müllen,
Helv. Chim. Acta, **1976**, 59, 1357
b) J. L. Wardell,
Comprehensive Organometallic Chemistry Vol. 1, S. 109f.
Pergamon Press **1982**
- 94) J. J. Brooks, W. Rhine und G. D. Stucky,
J. Am. Chem. Soc., **1972**, 94, 7346
- 95) E. O. Fischer und K. Öfele,
Chem. Ber., **1957**, 90, 2532
- 96) E. P. Kündig und P. L. Timms,
J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1980**, 991
- 97) G. A. Razusaev, V. N. Latyaeva, A. N. Lineva und N. N. Spiridonova,
Zh. Obshch. Kim., **1971**, 41, 2752 (Engl. Trans.)
- 98) W. Seidel und P. Scholz,
Z. Chem., **1978**, 18, 106
- 99) A. W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H.-J. Kraus und C. Krüger,
J. Am. Chem. Soc., **1983**, 105, 5479
- 100) a) D. E. Bublitz und K. L. Rinehart, Jr.,
Org. React., **1969**, 17, 1
b) A. J. Deeming,
Comprehensive Organometallic Chemistry Vol. 4, S. 475f.
Pergamon Press **1982**
- 101) M. R. Churchill und R. Mason,
Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, **1966**, 292, 61
- 102) F. H. Herbststein und M. G. Reisner,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1972**, 1077

- 103) G. Huttner, S. Lange und E. O. Fischer,
Angew. Chem., **1971**, 83, 579
- 104) G. Mossa, J. H. Ridd und A. Ricci,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1971**, 332
- 105) A. Bond, M. Bottrill, M. Green und A. J. Welch,
J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1977**, 2372
- 106) M. Tadic,
Dissertation Ruhr-Universität Bochum voraussichtlich **1989**
- 107) S. P. Solodovnikov, O. G. Garkusha, L. S. Shilovtseva und N. A. Vol'kenau,
Bull. Acad. Sci. USSR, **1985**, 441
- 108) a) A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau und Bolesova,
Dokl. Akad. Nauk SSSR, **1966**, 166, 607
b) W. H. Morrison, Jr. E. Y. Ho und D. N. Hendrickson,
J. Am. Chem. Soc., **1974**, 96, 3603
c) R. G. Sutherland, S. C. Chen, J. Pannekoek und C. C. Lee,
J. Organomet. Chem., **1975**, 101, 221
- 109) A. N. Nesmeyanov, S. P. Solodovnikov, N. A. Vol'kenau,
L. S. Kotova und N. A. Sinitsyna,
J. Organomet. Chem., **1978**, 148, C 5
- 110) E. Koerner von Gustorf, J. Buchkremer, Z. Pfajfer und F.-W. Grevels,
Angew. Chem., **1971**, 83, 249
- 111) a) C. Krüger und Y.-H. Tsay,
Angew. Chem., **1971**, 83, 250
b) C. Krüger und Y.-H. Tsay,
J. Organomet. Chem., **1971**, 33, 59
- 112) J. Buchkremer, F.-W. Grevels, U. Feldhoff, U. Hildenbrand
und E. Koerner von Gustorf,
unveröffentlichte Ergebnisse
- 113) V. L. Goedken und S.-M. Peng,
J. Am. Chem. Soc., **1974**, 96, 7826
- 114) a) E. Fluck, W. Kerler und W. Neuwirth,
Angew. Chem., **1963**, 75, 461
b) P. Gütllich,
Chemie in unserer Zeit, **1970**, 4, 133
c) P. Gütllich,
Chemie in unserer Zeit, **1971**, 5, 131

- d) R. V. Parish,
Chemistry in Brit., **1985**, 21, 546
- d) R. V. Parish,
Chemistry in Brit., **1985**, 21, 740
- 115) B. F. Bush, V. M. Lynch und J. J. Lagowski,
Organometallics, **1987**, 6, 1267
- 116) A. Miyake und A. Kanai,
Angew. Chem., **1971**, 83, 851
- 117) T. J. Katz und N. Acton,
J. Am. Chem. Soc., **1972**, 94, 3281
- 118) T. J. Katz, N. Acton und J. McGinnis,
J. Am. Chem. Soc., **1972**, 94, 6205
- 119) a) A. Bax, R. Freeman und T. A. Frenkiel
J. Am Chem. Soc., **1981**, 103, 2102
b) G. A. Morris,
Magnet. Reson. in Chemistry, **1986**, 24, 371
- 120) W. P. Henry, R. D. Reuben und D. Rieke,
J. Am. Chem. Soc., **1983**, 105, 6314
- 121) a) M. L. H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson,
J. Chem Soc., **1960**, 989
b) D. Jones, L. Pratt und G. Wilkinson,
J. Chem. Soc., **1962**, 4458
- 122) K. Jonas und V. Wiskamp,
unveröffentlichte Ergebnisse
- 123) I. U. Khand, P. L. Pauson und W. E. Whatts,
J. Chem. Soc. C, **1969**, 2024
- 124) M. Bottrill, M. Green, E. O'Brien, L. E. Smart und P. Woodward,
J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1980**, 292
- 125) J.-R. Hamon, D. Astruc und E. Roman,
J. Am. Chem. Soc., **1981**, 103, 2431
- 126) J. F. Helling und W. A. Hendrickson,
J. Organomet. Chem., **1979**, 168, 87
- 127) A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau und V. A. Petrakova,
J. Organomet. Chem., **1977**, 136, 363

- 128) P. T. DiMauro und P. T. Wolczanski,
Organometallics, **1987**, 6, 1947
- 129) M. Mathew und Gus J. Palenik,
Inorg. Chem., **1972**, 11, 2809
- 130) J. Müller und B. Mertschenk,
Chem. Ber., **1972**, 105, 3346
- 131) Kazuo und Nakamoto,
Infrared and Raman Spektra of Inorganic and Coordination Compounds
3. Ausgabe
John Wiley and Sons New York **1978**
- 132) S. G. Davies, H. Felkin und O. Watts,
J. Chem. Soc., Chem. Com., **1980**, 159
- 133) K. Jonas und M. Hannappel,
unveröffentlichte Ergebnisse
- 134) M. Tadic,
persönliche Mitteilung
- 135) D. W. Ball, Z. H. Kafafi, R. H. Hauge und J. L. Margrave,
Inorg. Chem., **1985**, 24, 3708
- 136) R. S. Threlkel und J. E. Bercaw,
J. Organomet. Chem., **1977**, 136, 1
- 137) a) J. Colonge und G. Weinstein,
Memoires Presentes a la Soc. Chim., **1952**, 462
b) A. E. Finholt, A. C. Bond und H. I. Schlesinger,
J. Am. Chem. Soc., **1947**, 60, 1199
c) T. L. Yarboro, C. Karr, Jr. und P. A. Estep,
J. Chem. Engineering Data, **1961**, 6, 421
- 138) A. Bosch und R. K. Brown,
Can. J. Chem., **1962**, 42, 1718
Die Darstellung von 1 bzw. 3-Dimethylinden erfolgte anders als in Literaturstelle 138)
S. 1731 beschrieben durch Lithiierung von Inden mit BuLi anstatt mit metallischem
Lithium. Analog zur Literaturvorschrift erfolgte die anschließende Umsetzung des Lithi-
umsalzes mit Methylidid. Die Wiederholung dieser Prozedur liefert 1,3-Dimethylinden.
- 139) R. Breslow, J. M. Hoffman, Jr.,
J. Am. Chem. Soc., **1972**, 94, 2110

Nachtrag zur Struktur von
Bis(diisopropylphosphino)ethan(η^6 -naphthalin)eisen(0) (26)

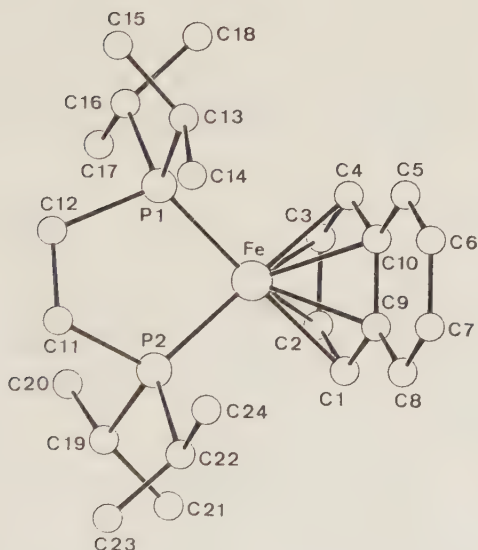


Abbildung 17: Struktur von $\text{DPr}^i\text{PE}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Fe}(0)$ (**26**) im Kristall

Der Naphthalinligand in Verbindung **26** ist nicht wie in Kapitel 1.4 ausgeführt η^4 , sondern η^6 an das Eisenatom koordiniert. Alle C-Atome des bicyclischen Liganden liegen in einer Ebene.

Abstände: $\text{Fe-P}(1) = 2.174(1) \text{ \AA}$, $\text{Fe-P}(2) = 2.174(1) \text{ \AA}$, $\text{Fe-C}(1) = 2.113(2) \text{ \AA}$, $\text{Fe-C}(2) = 2.102(3) \text{ \AA}$, $\text{Fe-C}(3) = 2.095(3) \text{ \AA}$, $\text{Fe-C}(4) = 2.106(2) \text{ \AA}$, $\text{Fe-C}(9) = 2.197(2) \text{ \AA}$, $\text{Fe-C}(10) = 2.186(2) \text{ \AA}$, $\text{C}(1)\text{-C}(2) = 1.414(4) \text{ \AA}$, $\text{C}(1)\text{-C}(9) = 1.430(3) \text{ \AA}$, $\text{C}(2)\text{-C}(3) = 1.401(4) \text{ \AA}$, $1.403(4) \text{ \AA}$, $\text{C}(4)\text{-C}(10) = 1.425(4) \text{ \AA}$, $\text{C}(5)\text{-C}(6) = 1.343(5) \text{ \AA}$, $\text{C}(5)\text{-C}(10) = 1.424(4) \text{ \AA}$, $\text{C}(6)\text{-C}(7) = 1.407(5) \text{ \AA}$, $\text{C}(7)\text{-C}(8) = 1.365(4) \text{ \AA}$, $\text{C}(8)\text{-C}(9) = 1.427(4) \text{ \AA}$, $\text{C}(9)\text{-C}(10) = 1.433(3) \text{ \AA}$; Winkel $\text{P}(1)\text{-Fe-P}(2) = 86.4(1)^\circ$

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Albert Johannes Frings
Geburtsdatum	26.01.1958
Geburtsort	Rahms Krs. Neuwied / Rheinland - Pfalz
Eltern	Hermann und Maria Frings, geb. Reingen

Ausbildungsdaten/Wehrdienst

Schulausbildung	1964 - 1967	Volksschule in Strauscheid
	1967 - 1971	Hauptschule in Neustadt / Wied
	1971 - 1977	Johannesgymnasium in Niederlahnstein Abschluß: Abitur
	1977 - 1978	Wehrdienst
Studium	1978 - 1985	Chemie, Rheinische Friedrich - Wilhelms - Universität Bonn Abschluß: Diplom-Chemiker
	1985	Anfertigung der Diplomarbeit am Max - Planck - Institut für Kohlenforschung in Mülheim a. d. R. unter Leitung von Prof. Dr. H. Hoberg Thema: <i>Übergangsmetall-katalysierte C-C-Verknüpfung zwischen CO₂ und ungesättigten Substraten</i>
	1986 - 1988	Anfertigung der Doktorarbeit am Max - Planck - Institut für Kohlenforschung in Mülheim a. d. R. unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Klaus Jonas

